



特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類 ⁶ B01J 35/02, 21/06, 23/00, C04B 41/85		A1	(11) 国際公開番号 WO 95/15816
		(43) 国際公開日 1995年6月15日 (15.06.95)	
(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02077 (22) 国際出願日 1994年12月9日 (09. 12. 94)		則本圭一郎 (NORIMOTO, Keiichiro) [JP/JP] 木村太門 (KIMURA, Tamon) [JP/JP] 町田光義 (MACHIDA, Mitsuyosi) [JP/JP] 早川 信 (HAYAKAWA, Makoto) [JP/JP] 北村 厚 (KITAMURA, Atsushi) [JP/JP] 千国 真 (CHIKUNI, Makoto) [JP/JP] 佐伯義光 (SAEKI, Yoshimitsu) [JP/JP] 久我辰彦 (KUGA, Tatsuhiko) [JP/JP] 中島 靖 (NAKAJIMA, Yasushi) [JP/JP] 〒802 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 東陶機器株式会社内 Fukuoka, (JP) (74) 代理人 弁理士 下田 一郎, 外 (SHIMODA, Yoichiro et. al.) 〒107 東京都港区赤坂1丁目3番6号 赤坂グレースビル Tokyo. (JP)	
(30) 優先権データ 特願平5/310165 1993年12月10日 (10. 12. 93) JP 特願平5/313061 1993年12月14日 (14. 12. 93) JP 特願平5/313062 1993年12月14日 (14. 12. 93) JP 特願平5/348073 1993年12月24日 (24. 12. 93) JP 特願平6/143473 1994年6月24日 (24. 06. 94) JP 特願平6/254242 1994年9月22日 (22. 09. 94) JP 特願平6/271912 1994年9月29日 (29. 09. 94) JP 特願平6/274165 1994年9月30日 (30. 09. 94) JP 特願平6/282382 1994年10月11日 (11. 10. 94) JP 特願平6/297760 1994年10月24日 (24. 10. 94) JP 特願平6/271499 1994年11月4日 (04. 11. 94) JP 特願平6/307173 1994年11月4日 (04. 11. 94) JP 特願平6/311398 1994年11月9日 (09. 11. 94) JP 特願平6/313967 1994年11月11日 (11. 11. 94) JP 特願平6/310896 1994年12月14日 (14. 12. 94) JP		(81) 指定国 AM, AT, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, HU, KE, KG, KR, KZ, LK, LR, LT, LU, LV, MD, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SI, SK, TJ, TT, UA, US, UZ, VN, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG), ARIPO特許 (KE, MW, SD, SZ).	
(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東陶機器株式会社 (TOTO, LTD.) [JP/JP] 〒802 福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号 Fukuoka, (JP)		添付公開書類 国際調査報告書	
(72) 発明者: および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 渡部俊也 (WATANABE, Toshiya) [JP/JP] 小島栄一 (KOJIMA, Eiichi) [JP/JP]			
(54) Title : MULTI-FUNCTIONAL MATERIAL HAVING PHOTO-CATALYTIC FUNCTION AND PRODUCTION METHOD THEREFOR (54) 発明の名称 光触媒機能を有する多機能材料及びその製造方法			
(57) Abstract The multi-functional material according to the present invention is divided into a type in which a photo-catalytic layer having a photo-catalytic function is directly disposed on the surface of a substrate (1) and another in which the photo-catalytic layer (2) is indirectly disposed on the surface of the substrate (1) through a binder layer (6). The mode of binding of photo-catalytic particles constituting the photo-catalytic layer (2) includes binding by surface energy and binding by solid phase sintering. The structure of the photo-catalytic layer (2) includes the structure in which fine particles are packed into gaps between the photo-catalytic particles and another in which they are not. Further, there is a structure in which metals such as Ag and Pt are fixed to the surfaces of the photo-catalytic particles and another in which they are not.			

(57) 要約

本発明に係る多機能材造は、基材1の表面に光触媒機能を有する光触媒層2が直接設けられたものと、基材1の表面にバインダ層6を介して光触媒層2が間接的に設けられたものに分けられ、光触媒層2を構成する光触媒粒子の結合の態様として、表面エネルギーによる結合と、固相焼結による結合があり、また光触媒層2の構造として光触媒粒子間の間隙に微細粒子が充填されたものと、そうでないものがあり、更に、光触媒粒子の表面にAgやPt等の金属を固定化したものと、そうでないものがある。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	SD	スーダン
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア共和国
BG	ブルガリア	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BJ	ベナン	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BR	ブラジル	GN	ギニア	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BY	ベラルーシ	GR	ギリシャ	ML	マリ	TD	チャド
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CC	中央アフリカ共和国	IE	アイルランド	MR	モーリタニア	TM	トルクメニスタン
CF	コンゴ	IS	アイスランド	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	IT	イタリア	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	JP	日本	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KE	ケニア	NL	オランダ	US	米国
CM	コモロ	KG	キルギスタン	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KR	韓国	PL	ポーランド		
DE	ドイツ	KZ	カザフスタン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LI	リヒテンシュタイン	RO	ルーマニア		

明 細 書

光触媒機能を有する多機能材及びその製造方法

5 技術分野

この発明は、脱臭機能、抗菌機能、殺菌機能、防汚機能等の機能を発揮する多機能材とその製造方法に関する。

背景技術

- 10 従来から、紫外線を照射することで、悪臭成分等の有機化合物に対して酸素分子の吸着或いは脱着を起こさせ、分解（酸化）を促進する機能を発揮する物質として、 TiO_2 、 V_2O_5 、 ZnO 、 WO_3 等が知られており、特に結晶型がアナターゼ型の TiO_2 粒子は光触媒としての効果が高いので、従来から壁材、タイル、ガラス（鏡）、循環濾過装置或いは衛生陶器等の表面に光触媒層を形成する提案がなされている。

上記の光触媒層を形成する方法として、プラスチック、セラミック、樹脂等の基材表面に、CVD法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等によって直接 TiO_2 粒子等からなる光触媒層を形成する方法が知られている。

- 20 しかしながら、CVD法、スパッタリング法、電子ビーム蒸着法等を用いる場合には、設備が大規模になり、また歩留りも悪いため製造コストが高くなる。

- また、光触媒層を形成する他の方法として、光触媒粒子をバインダーに混練してスプレー・コーティング法等によって基材表面に塗布したり、ディップ・コーティング法により浸漬塗布した後に、熱処理する方法（特開平5-201747号公報）が知られている。

25 しかしながら、 TiO_2 粒子等の光触媒粒子が光触媒としての効果を発揮するには、光触媒粒子に紫外線が照射されることと、光触媒粒子が悪臭ガス等の分解対象物質に接触することが必要であるが、特開平5-201747号公報のように光触媒粒子をバインダに混練して基材に塗布していたのでは、

多くの光触媒粒子がバインダー層中に埋もれ、紫外線が届かなかったり、悪臭ガス等に接触しないことになり、十分な触媒機能を発揮することができない。

- また、光触媒層を形成する他の方法として、実開平5-7394号公報に
- 5 開示されるアルコキシド法が知られている。この方法は、ガラス基材上にチタンアルコキシドを塗布し、乾燥後数100℃で焼成することで、光触媒層を形成し、この光触媒層に紫外線を照射することにより、水中の有機物の分解をする。

- 上記のアルコキシド法は、比較的低温で薄膜を形成できる点で、優れてい
- 10 るおり、基材としてパイレックスガラスや石英ガラスといったような500℃程度まで軟化しにくい基材を原料とした場合には有効であるが、例えば、ソーダガラスなどの融点の低い素材を基材として利用する場合には、薄膜を形成する温度ですでに基材の軟化が始まり、形成された光触媒薄膜が、基材中に埋没してしまい、そのため光が光触媒層に届かず光触媒機能を発揮で
- 15 きないといった不具合を生じてしまう。

また特開平1-288321号公報では、 TiO_2 ゾルを繊維質材料であるセラミックペーパーにスプレーして400~700℃で熱処理した後、 SnO_2 ゾルをスプレーし400~700℃で熱処理することでアルデヒド類の酸化分解を高め得る光触媒被膜を形成するようにしている。

- 20 特開平1-288321号公報に開示される方法にあつては、 TiO_2 よりも活性の低い SnO_2 にて被膜の全表面を覆ってしまうことになる。更に、膜強度を高めようとした際には、クラックが発生しやすい。即ち、第1図(a)に示すようにタイル100の表面に TiO_2 粒子101を含むゾルを塗布し、これを熱処理(焼結)すると、第1図(b)に示すようにクラック102
- 25 が発生する。この原因は、ルチル型への相転移が体積収縮(密度が高くなる)を起こす他に、焼結前にあつては第2図(a)に示すように TiO_2 粒子101間の間隔は L_0 であつたものが、ルチル型で焼結後は第2図(b)に示すように相手方への体積拡散により粒子間の間隔は L_1 ($L_1 < L_0$) と短くなり、その結果としてクラックが生じると考えられる。

- 一方、特公平4-46609号公報では、車室内空気中の臭気に含まれる悪臭物質を分解あるいは改質して車室内臭気を浄化する方法であって、半導体に金属または金属酸化物を担持した半導体の固体光触媒に光を照射すると共に該光触媒に浄化すべき車室内空気を接触させることにより、該空気中の
- 5 臭気に含まれる悪臭物質を光化学反応により分解あるいは改質することを特徴とする車室内臭気の浄化方法について開示されている。

- しかし基材表面に光触媒を塗布した基材を、例えば汚水中や外壁のような環境で用いると、大気中あるいは水中に含まれる高分子、塵芥、菌類等により、汚れが付着しやすく、汚れの種類によってはその汚れの付着のために光
- 10 触媒機能が低下する場合もある。

- 従来における汚れ付着による光触媒機能の低下の対策としては特公平6-7905号公報がある。特公平6-7905号公報では、半導体からなる光触媒層と、それに対向して設けられた紫外線灯および発熱体と、送風機からなり、光触媒層全体が順次加熱されるように、光触媒層あるいは発熱体、ま
- 15 たは光触媒層及び発熱体が移動する光触媒による脱臭装置について開示されており、400℃付近まで加熱することにより高分子、塵芥等による汚れを取り除き、光触媒層の再生を図っている。

- しかしながら、かかる光触媒の再生による方法では、室内に取り付けた設備に用いた部材についてこれを行うのは現実的に困難である。したがって、
- 20 光触媒層に汚れが付着してから取り除くのではなく、むしろ光触媒層に汚れが付着しにくい、または汚れの付着により光触媒機能が低下しないようにするというより根本的な解決が望まれる。

- また特公平6-7906号公報においては、光触媒に紫外線強度の強い光を照射することにより家庭やオフィス内の悪臭を除去する方法が開示されて
- 25 いる。しかしながら、紫外線強度の強い光照射するものでは、光触媒の構造により、悪臭の分解率が異なる。また、上記先行例では基材が多孔質なので含浸等の方法で十分な機械的強度が得られるが、基材が施釉タイル、比較的緻密質のセラミック等の多孔質でない素材の場合には十分な機械的強度が得られない。

また、 TiO_2 にはアナターゼ型、ブルカイト型及びルチル型の異なる結晶型があり、光活性についてはアナターゼ型が優れており、他の結晶型の場合には光活性がそれほど大きくはない。しかし、ルチル型の TiO_2 であっても、Pt、Ag等の金属を担持させることで光活性が向上することが雑誌「表面」1987、vol 25に報告されているが、悪臭除去率、緻密性及び密着性の点で十分ではない。特に添加金属としてAgやAgOを用いるとこれらは黒色であるので、タイルや建材等には不向きである。

また、水熱法または硫酸法等により作製した酸化チタンゾルは超微粒子からなるために凝集しやすい。凝集物を基材表面に塗布すると光沢ムラやクラックを生じる原因になる。そのため従来より凝集を防止するために、トリエタノールアミン等の有機分散剤を酸化チタンゾル表面に付着させる方法がとられてきた。

しかし、トリエタノールアミン等の有機分散剤を酸化チタンゾル表面に付着させる方法で単分散させた酸化チタンゾルを樹脂基材等の耐熱性の低い基材に塗布し、 300°C 未満で焼成固定させると、酸化チタンゾルの活性点に有機分散剤が強固に固定されかつ焼成工程でも十分に蒸発分解しないため、そのようにして得た部材は十分な光触媒作用を有せず、防臭性や抗菌性が充分でない。

また、特開平5-253544号公報には、アナターゼ型酸化チタンをバインダーに混練し、これを基材表面に塗布して熱処理する方法が開示されている。この方法は居住空間の壁面、床面あるいは天井面を構成する板状部材の表面にバインダー層を形成し、このバインダー層の表面にアナターゼ型酸化チタンを主体とする光触媒微粉末をその一部がバインダー層から露出するように吹き付けて付着させ、次いで 300°C 以上 900°C 未満の範囲で加熱してバインダー層を溶融せしめた後、冷却してバインダー層を固化せしめるようにしている。

しかしながらこの方法では、 300°C 以上 900°C 未満で熱処理すれば脱臭性が良好だが、 300°C 未満の低温で良好な脱臭特性が得られない。したがって耐熱性のないプラスチック等の基材に、優れた脱臭特性等の良好な光

- 触媒活性を付加することは困難であった。その理由として基材に光触媒粒子を均一に塗布するためには前工程において光触媒微粒子を懸濁液中に単分散させる必要があり、そのために有機系の分散剤を添加しており、その分散剤が300℃未満では十分に分解、気化せず、光触媒粒子上の活性なサイトを覆うように残留しているためと考えられる。

従って、本発明は、基材から光触媒層を露出させることで光触媒効果を十分に発揮できるとともに基材による光触媒層の保持に優れた多機能材を提供することを目的としている。

- 10 また本発明は、ガラス、タイル、金属、プラスチックといった比較的緻密な基材上に剥離しにくい光触媒層を形成することを目的とする。

また本発明は、低融点の基材、例えば、比較的安価で加工しやすいソーダガラスなどの上に光触媒層を形成することを目的とする。

- また本発明は、汚れが付着しにくく、なおかつ汚れを原因とする機能低下を防止しうる抗菌性または防臭性を有し、機械的強度に優れた多機能材を提供することを目的とする。

また本発明は、アナターゼ型 TiO_2 を主体とした光触媒層であっても、剥離強度に優れた多機能材を提供することを目的とする。

- また本発明は、ルチル型 TiO_2 を主体とした光触媒層の光触媒活性を向上させることを目的とする。

また本発明は、ルチル型 TiO_2 を主体とした光触媒層にAgを担持させて光触媒活性を向上させつつ、光触媒層を脱色して見栄えをよくすることを目的とする。

- また本発明は、300℃未満の低温の熱処理でも良好な光触媒機能を有する多機能材を提供することを目的とする。

発明の開示

本発明に係る多機能材は、タイル、衛生陶器、ガラス等のセラミック、樹脂、金属、木材等の基材の表面に直接、或いはバインダ層を介して光触媒層

を形成したものであり、特に光触媒層を構成する光触媒粒子の種類、粒子径、光触媒粒子間に形成される隙間、気孔率、バインダ層と光触媒層との関係、光触媒粒子間の隙間に充填される粒子、更には光触媒粒子表面に固定化される金属粒子等について工夫をなし、これらにより、脱臭等の光触媒層の光触媒としての効果はもとより、抗菌性や耐摩耗性にも優れた多機能材としたものである。

図面の簡単な説明

第1図の(a)は従来の TiO_2 ゾルの焼結前の状態を示す図、(b)はルチル型焼結後の状態を示す図。

第2図の(a)は従来の TiO_2 粒子の焼結前の状態を示す図、(b)は焼結後の状態を示す図。

第3図は、この発明に係る光触媒機能を有する多機能材のうち、光触媒層を構成する光触媒粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合することにより構成している状態を模式的に示した図。

第4図は、同多機能材のうち、光触媒層を構成する光触媒粒子が互いに固相焼結にて結合している状態を模式的に示した図。

第5図は、同多機能材のうち、光触媒層を構成する光触媒粒子間に形成される隙間に小さな粒子が充填されている状態を模式的に示した図。

第6図は、第3図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

第7図は、第4図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

第8図は、第5図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

第9図は、同多機能材のうち、光触媒層がバインダ層を介して基材に接合され、光触媒層を構成する光触媒粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合している状態を模式的に示した図。

第10図は、同多機能材のうち、光触媒層がバインダ層を介して基材に接

合され、光触媒層を構成する光触媒粒子が互いに固相焼結にて結合している状態を模式的に示した図。

- 第11図は、同多機能材のうち、光触媒層がバインダ層を介して基材に接合され、光触媒粒子間に形成される間隙に小さな粒子が充填されている状態を模式的に示した図。

第12図は、第9図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

第13図は、第10図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

- 10 第14図は、第11図に示した多機能材の光触媒粒子の表面に金属粒子が固定化されている状態を模式的に示した図。

第15図は、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の製造方法を説明した図。

第16図の(a)及び(b)は TiO_2 粒子間の拡大図。

- 15 第17図の(a)～(c)は TiO_2 粒子の焼結の機構を説明した図。

第18図は抗菌性試験についての試験結果を示すグラフ。

第19図はB L Bランプ照射前に乾燥工程を入れた場合と入れない場合のCu担持量についての試験結果を比較したグラフ。

第20図はCu担持量とCu塗布量との関係を示すグラフ。

- 20 第21図は別実施例の製造工程を示す図。

第22図は抗菌性試験についての試験結果を示すグラフ。

第23図はB L Bランプ照射前に乾燥工程を入れた場合と入れない場合のCu担持量についての試験結果を比較したグラフ。

第24図はCu担持量とCu塗布量との関係を示すグラフ。

- 25 第25図はAg担持量と菌生存率との関係を示すグラフ。

第26図は多機能材の断面方向をEPMA（電子線マイクロアナライザー）で観察したときの基本プロファイルの概念図。

第27図は多機能材の断面方向をEPMA（電子線マイクロアナライザー）で観察したときの基本プロファイルの概念図。

- 第28図は TiO_2 と SnO_2 の配合と膜強度及び光活性の関係を示すグラフ。
第29図は熱処理温度と光活性の関係を示すグラフ。
第30図は光触媒薄膜の活性測定方法を説明した図。
第31図は光触媒薄膜の活性測定方法を説明した図。
5 第32図は光触媒薄膜の活性測定方法を説明した図。
第33図は紫外線照射時間とpHの変化量との関係を示すグラフ。
第34図は R_{30} とpHの変化量との関係を示すグラフ。
第35図は気孔率と防臭性(R_{30})及び耐摩耗性との関係を示すグラフ。
第36図は膜厚と防臭性(R_{30})との関係を示すグラフ。
10 第37図は膜厚と防臭性(R_{30})及び耐剥離性との関係を示すグラフ。
第38図は SnO_2 添加量と防臭性(R_{30})及び耐摩耗性との関係を示すグラフ。
第39図は SnO_2 添加量と汚れのつきにくさとの関係を示すグラフ。
第40図は SnO_2 添加量と TiO_2 層表面の開気孔率との関係を示すグラフ。
15 第41図は SnO_2 添加量と TiO_2 層表面の開気孔幅との関係を示すグラフ。
第42図は SnO_2 添加量と防臭性 R_{30} (L)及び耐剥離性との関係を示すグラフ。
20 第43図は気孔率と防臭性(R_{30} (L)及び耐^{磨耗}剥離性との関係を示すグラフ。
第44図はコーティング回数と汚れのつきにくさとの関係を示すグラフ。
第45図はコーティング回数と耐摩耗性との関係を示すグラフ。
第46図はコーティング回数と TiO_2 層表面の開気孔率との関係を示すグラフ。
25 ラフ。
第47図は紫外線を照射して、光触媒粒子上の熱硬化性樹脂を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させる状態を示す図。
第48図は別実施例を示す第47図と同様の図。
第49図は別実施例を示す第47図と同様の図。

第50図は光触媒粒子の隙間に小さな粒子を充填した状態を示す図。

第51図はルチル型 TiO_2 を利用した多機能材の製造工程を示すブロック図。

第52図はCu溶液を乾燥させて光還元した場合のCu溶液濃度と光活性との関係を示すグラフ。

第53図はCu溶液を乾燥させないで光還元した場合のCu溶液濃度と光活性との関係を示すグラフ。

第54図はルチル型 TiO_2 薄膜に担持する金属をCuとした場合のCu溶液濃度と悪臭除去率 R_{30} との関係を示すグラフ（金属イオンの還元は金属塩水溶液を乾燥せしめた後に行った）

第55図は基板を壁タイルとし、ルチル型 TiO_2 薄膜に担持する金属をCuとした場合のCu溶液濃度と悪臭除去率 R_{30} との関係を示すグラフ（金属イオンの還元は金属塩水溶液を乾燥せしめた後に行った）

第56図はルチル型 TiO_2 薄膜を形成するための焼成温度と、Cu固定化後の悪臭除去率 R_{30} を示したグラフ。

第57図はAg及びCuの溶液濃度と色差との関係を示すグラフ。

第58図は気孔率と R_{30} 及び耐摩耗性との関係を示すグラフ。

第59図は銅の担持量と菌生存率との関係を示すグラフ。

第60図は銅の塗布量と銅の担持量との関係を示すグラフ。

第61図は銀の担持量と菌生存率との関係を示すグラフ。

第62図は銀の担持量と色差との関係を示すグラフ。

第63図はKI水溶液による脱色処理の効果を示すグラフ。

第64図はKI水溶液による脱色処理の前後におけるKI水溶液のpH変化及び悪臭除去率 R_{30} の変化との関係を示すグラフ。

第65図は抗菌作用を比較したグラフ

第66図は薄膜中の酸化すず重量比に対する耐摩耗性を示すグラフ。

第67図は薄膜中の酸化すず重量比に対する光活性を示すグラフ。

第68図は比較例としての薄膜中の酸化すず重量比に対する耐摩耗性を示すグラフ

第69図は比較例としての薄膜中の酸化すず重量比に対する光活性を示すグラフ。

第70図は銀の担持量と菌生存率との関係を示すグラフ。

5 発明を実施するための最良の形態

本発明をより詳細に説述するために、添付の図面に従ってこれを説明する。

第3図乃至第14図は本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の構造をタイプ毎に分けたものであり、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材は
10 いずれかの構造に属する。

第3図に示す多機能材は、基材1の表面に光触媒機能を有する光触媒層2が直接設けられ、この光触媒層2は微細な光触媒粒子3が互いに表面エネルギーや曲面エネルギー等のポテンシャルエネルギーにて結合すること構成されている。

15 第4図に示す多機能材は、基材1の表面に光触媒機能を有する光触媒層2が直接設けられ、この光触媒層2は光触媒粒子3が固相焼結にて結合することと構成されている。

第5図に示す多機能材は、基材1の表面に光触媒機能を有する光触媒層2が直接設けられ、この光触媒層2を構成する光触媒粒子3間に形成される間
20 隙に、当該間隙よりも小さな粒子4が充填され、この小さな粒子4を介して光触媒粒子3相互が結合されることで構成されている。

尚、図においては、粒子4を内部の間隙にまで充填した構造を示しているが、粒子4は、少なくとも表層の光触媒粒子3の間隙に充填されていれば良い。即ち、光触媒層の機械的強度は、外力の伝達が内部で減衰するため、最
25 表面の結合が重要と考えられるので、表層の光触媒粒子の間隙にのみ微粒子を充填すれば良い。但し、この時内部の光触媒粒子はポテンシャルエネルギーによって、結合することになり、光触媒層の十分な強度を得るためには、光触媒粒子の平均粒径は0.04 μm が望ましい。

第6図に示す多機能材は、基材1の表面に直接形成される光触媒層2を構

成する光触媒粒子3が、互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAg、CuやCu₂O等の電子捕捉粒子5が固定化されている。

第7図に示す多機能材は、基材1の表面に直接形成される光触媒層2を構成する光触媒粒子3が、互いに固相焼結にて結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAgやPt等の金属粒子5が固定化されている。

第8図に示す多機能材は、基材1の表面に光触媒機能を有する光触媒層2が直接設けられ、この光触媒層2を構成する光触媒粒子3間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子4が充填され、この小さな粒子4を介して光触媒粒子3相互が結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAgやPt等の金属粒子5が固定化されている。

第9図に示す多機能材は、基材1の表面にバインダ層6を介して光触媒機能を有する光触媒層2が設けられ、この光触媒層2は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層6に埋設され、また表層部は微細な光触媒粒子3が互いにポテンシャルエネルギーにて結合することで構成されている。

第10図に示す多機能材は、同じくバインダ層6を介して光触媒層2が設けられ、この光触媒層2の表層部は光触媒粒子3が互いに固相焼結にて結合することで構成されている。

第11図に示す多機能材は、バインダ層6を介して基材1上に光触媒層2が設けられ、この光触媒層2を構成する光触媒粒子3間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子4が充填され、この小さな粒子4を介して光触媒粒子3相互が結合されている。

第12図に示す多機能材は、基材1の表面にバインダ層6を介して光触媒層2が形成され、この光触媒層2を構成する光触媒粒子3が、互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAg、CuやCu₂O等の電子捕捉粒子5が固定化されている。

第13図に示す多機能材は、基材1の表面にバインダ層6を介して光触媒層2が形成され、この光触媒層2を構成する光触媒粒子3が、互いに固相焼結にて結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAg、CuやCu₂O等の電子捕

捉粒子5が固定化されている。

第14図に示す多機能材は、バインダ層6を介して基材1上に光触媒層2が設けられ、光触媒層2を構成する光触媒粒子3間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子4が充填され、この小さな粒子4を介して光触媒粒子3相互が結合され、更に光触媒粒子3の表面にはAgやPt等の金属粒子5が固定化されている。

以上において、基材1としては、タイル、衛生陶器、ガラス等のセラミックス、樹脂、金属、木材またはその複合物等のいずれでもよい。

また、光触媒粒子3とは、抗菌機能、脱臭機能等の光触媒機能を発揮するものに十分なバンド・ギャップを有する半導体粒子のことである。光触媒粒子が抗菌性を有する理由としては所定以上の電圧が印加されることにより感電死するという説もあるが、一般には脱臭機能と同様に、光照射時に生じる活性酸素のためと考えられている。活性酸素を生成するためには、半導体の伝導帯の一がバンド・モデルで表わすとき水素発生電位より上方にあり、かつ価電子帯の上端が酸素発生電位より下方にあることを要する。この条件を満たす半導体には、 TiO_2 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 SiC 、リン化ガリウム、 CdS 、 CdSe 、 MoS_3 等がある。また微粒化すると伝導帯の位置は上方に移動するので、1~10nm程度の微粒子ならば SnO_2 、 WO_3 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 等も活性酸素を生成し得る可能性がある。このうち化学的に安定で、安価に活性の高い微粒子を得ることができることから、アナターゼ型 TiO_2 が特に好ましい。

また、電子捕捉粒子とは、前記光触媒に光が照射され電子と正孔が生成したときに電子を補足し、電子と正孔との再結合を防止するものをいい、具体的には、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Co、Fe、 Cu_2O 等が挙げられる。

また、前記バインダ層6は、例えば釉薬、無機ガラス、熱可塑性樹脂、半田等の熱可塑性材料にて構成する。このようにバインダ層を熱可塑性材料にて構成することで、バインダ層上にスプレーコティング法等の簡便且つ安価な方法によって光触媒を常温で塗布でき、また加熱処理のみで、基材1、バインダ層6及び光触媒層2を強固に結合でき、製造コスト上有利となる。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材は、光触媒粒子からなる光触媒層を熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に積層またはその一部を埋設して構成される。このようなシート状の多機能材を、既存のタイル、衛生陶器、建材等の上に貼着後加熱すれば、既存のタイル等に後から防

5 臭性、防汚性、抗菌性、抗カビ性等の機能を付加することができる。

前記光触媒層2を構成する光触媒粒子3の平均粒径は、比表面積を大きくして光触媒活性を高めるため、 $0.3\mu\text{m}$ 未満とするのが好ましい。

前記光触媒層2の厚さは $0.1\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$ であることが好ましい。

$0.1\mu\text{m}$ 未満では局所的に光触媒粒子がバインダ層6内に埋め込まれて、
10 多機能材表面上触媒活性を発揮できない部分が生じ、その部分に菌が滞留するようになるので、特に抗菌性が悪化する。また $0.9\mu\text{m}$ を越えると、厚みのバラつきが大きくなり、サンプルに染みが付着した際に汚れが落ちにくくなる。ここで、光触媒層の厚さとは、光触媒薄膜の最表面からグレーズの下層に埋め込まれている部分までを含み、具体的には、EPMA（電子線マ
15 イクロアナライザー）等の元素分析を行い、グレーズ層を構成する主成分元素の値が増加し、ほぼ一定となる部分の最上部から最表面までの距離を求めることによって測定する。

また、光触媒層2の厚さを変化させることで意匠的な効果も得られる。即ち、厚さを $0.2\mu\text{m}$ 以上 $0.4\mu\text{m}$ 未満にすれば、光触媒層膜厚部に対す
20 る光の干渉作用により虹彩色模様を付することができ、また、外観上基材の地の色、模様若しくはそれらの結合のみにしたければ、上記光の干渉作用を生じる部分を除外した $0.1\mu\text{m}$ 以上 $0.2\mu\text{m}$ 未満もしくは $0.4\mu\text{m}$ 以上 $1\mu\text{m}$ 未満に光触媒層膜厚部を作製すればよい。斯かる手法は、タイル、洗面台、浴槽、大・小便器、流し台、調理台等広範な範囲に応用可能である
25 。

光触媒粒子3のみで互いに結合する場合には、光触媒粒子同士のポテンシャルエネルギー（吸着）または焼結によるしかない。しかしながら光触媒粒子相互の焼結作用を利用する場合はかなり高温で焼結しなければならず、一方吸着による場合には光触媒粒子の比表面積をよほど大きくし且つ充填性をよ

くしなければ結合性は充分にならず、光触媒粒子の活性点吸着分だけ消費する等、充分な触媒活性と耐摩耗性を有する多機能材を製造するには方法が制限されることになる。

- また、光触媒粒子3の結合を強化するために、光触媒粒子3の間隙よりも大きな粒子を用いると、充分な結合力を得られないのみならず、多機能材表面に露出する光触媒粒子を部分的に覆ってしまうことになり、多機能材表面上触媒活性を発揮できない部分が生じ、その部分に菌が滞留することになるので、抗菌性が著しく悪化する。

- 尚、ここでいう光触媒粒子間の間隙とは、第16図(a)に示すような、光触媒粒子3、3間のネック部、第16図(b)に示すような、光触媒粒子3、3間の気孔の双方を指す。したがって、ここでいう光触媒粒子の間隙よりも粒径の小さな粒子4とは、光触媒粒子間のネック部、光触媒粒子間の気孔のいずれか多い方の間隙よりも小さな粒子をいう。光触媒粒子同士を結合させる手段として第16図(b)のような場合に特に有効な手段である。
- 光触媒粒子3の間隙に充填される小さな粒子4としては、基本的には材質は制限されないが、吸着力に優れたものがよい。吸着能が極端に弱い材質では光触媒粒子同士を互いに結合せしめるという目的を達成できず、また、吸着能が極端に強い材質では間隙に挿入されるよりも、光触媒粒子表面の活性点を覆ってしまう確率が大きくなってしまうからである。この点からみて、光触媒粒子の間隙に充填される粒子の材質として好ましいのは、Sn、Ti、Ag、Cu、Zn、Fe、Pt、Co、Pd、Ni等の金属または酸化物であり、従来から吸着担体として使用されているゼオライト、活性炭、粘土等は好ましくない。上記の金属または酸化物のうち、適度な吸着能を有する点で好ましいのは酸化スズであり、またAg、Cu等の金属または酸化物は、光触媒粒子同士を互いに結合せしめる以外に独自に抗菌性、防臭性を有するので、この機能を活用する用途における特に光の照射のないときの光触媒の作用を補助する機能を合わせ持つ点で好ましい。即ち、前記光触媒粒子3の間隙に充填される小さな粒子4として、前記金属粒子5を用いてもよい。

また、前記光触媒粒子3の間隙に充填される粒子4の平均粒径は、光触媒

粒子3の平均粒径の4/5以下であることが好ましい。

光触媒粒子3の間隙を埋める粒子4は、現行の製造方法では光触媒粒子同士の間隙のみでなく、光触媒粒子上にもある程度付着してしまう。そして間隙を埋める粒子の粒径が光触媒粒子の平均粒径の4/5を越えると、光触媒粒子の間隙よりも光触媒粒子表面に付着する確率の方が高くなり、光触媒粒子3同士の結合強度が低下する。また間隙を埋める粒子が光触媒粒子よりも大きいと、光触媒粒子を部分的に覆ってしまうことになり、多機能材表面上触媒活性を発揮できない部分が生じ、その部分に菌が滞留し得るようになるので、特に抗菌性が著しく悪化してしまうおそれもある。

10 また、前記光触媒粒子3の間隙に充填される粒子4の平均粒径は、0.01 μ m未満であることが、比表面積を大きくし、適度の吸着力が得られるので好ましい。

また、前記光触媒粒子3の間隙に充填される粒子4の、光触媒粒子3と充填粒子4の合計量に対する量は、モル比で10%以上60%以下であることが好ましい。光触媒粒子同士の焼結が生じない温度領域で熱処理して基材にバインダを介して光触媒層を固定する場合、間隙を埋める粒子の量が少なすぎると、光触媒粒子同士が強固に結合せず、一方間隙を埋める粒子の量が多すぎると、光触媒粒子を覆う粒子の量が多くなり、多機能材表面上触媒活性を発揮できない部分が生じ、その部分に菌が滞留し得るようになるので、特に抗菌性が著しく悪化するので上記範囲が好ましい。

また、前記光触媒粒子3の間隙に充填される粒子4を構成する物質として、その蒸気圧が光触媒粒子を構成する物質の蒸気圧よりも高いものを選定し、光触媒粒子の間隙に充填される粒子を光触媒粒子間のネック部に凝集せしめることが好ましい。これは、より強固な光触媒粒子同士の結合を得、光触媒層の剥離強度を高めるためには、充填させるだけでなく焼結させる方がよいからである。また、間隙を埋める粒子4にこのような蒸気圧の高い物質を選べば、焼結助剤としても機能し、焼結温度を低下させることもできる。

このような蒸気圧の高い物質としては、酸化スズ、酸化ビスマス、酸化亜鉛等があるが、安全性の点で酸化スズが好ましい。

また、前記光触媒粒子 3 の間隙に充填される粒子 4 を含む層の厚さは、0.1 μm 以上あることが好ましい。この層の厚さが 0.1 μm 未満では局所的に光触媒粒子（及び製造方法によっては間隙を埋める粒子）がバインダ層 6 内に埋め込まれて多機能材表面上触媒活性を発揮できない部分が生じ、その部分に菌が滞留し得るようになるので、特に抗菌性が著しく悪化してしまう。ここで、光触媒粒子の間隙に充填される粒子を含む層の厚さとは最表面からバインダの下層に埋め込まれている部分までを含み、それぞれの凹凸を均した厚みである。

第 15 図は本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の製造方法の一例を説明した図であり、本発明にあつては先ず第 15 図（a）に示すように、基材 1 を用意し、同図（b）に示すように基材 1 の表面にバインダ層 6 を形成する。バインダ層 6 としてはその軟化温度が基材 1 の軟化温度よりも低い材料からなるものを選定する。一例を挙げれば、基材 1 がタイル、ホーローまたは陶磁器である場合には、バインダ層 6 としては釉薬層または印刷層をそのまま利用することができる。

次いで、同図（c）に示すようにバインダ層 6 の上に TiO_2 粒子等の光触媒粒子からなる光触媒層 2 を形成する。この時、光触媒層 2 は後の焼成の際にバインダ層 6 から落ちない程度の結合力でもってバインダ層 6 に載っていればよい。

あるいは、基材 1 の表面にバインダ層 6 を形成する前に同図（b'）に示すようにバインダ層 6 上に光触媒層 2 を形成しておき、このバインダ層 6 を基材 1 上に載置するようにしてもよい。

この後、バインダ層 6 の軟化温度よりも 20℃を越え 320℃未満の範囲で高く且つ基材 1 の軟化温度よりも低い雰囲気温度で加熱処理することで、同図（d）或いは第 9 図乃至第 14 図に示すように、光触媒層 2 のうち前記バインダ層側の下層は熔融したバインダ層にその一部が沈降しバインダ層が凝固することで当該一部がバインダ層内に埋まり、強固に保持される。また、光触媒層 2 のうち外気に接する表層を構成する光触媒粒子 3 は相互間のポテンシャルエネルギー、分子間力や焼成による焼結によって第 16 図（a）に

示すようにその一部は結合し、また他の部分では第16図(b)に示すように離れている。即ち、実質的に表層において光触媒粒子の表面は外部に露出している。

ここで、加熱処理温度をバインダ層6の軟化温度よりも20℃を越え320℃未満の範囲で高くしたのは、20℃未満であると、バインダ層の軟化に時間がかかり且つ光触媒粒子3aの保持が充分になされず、一方320℃を越え、バインダ層の急激な溶融により光触媒粒子のバインダ層内への埋まりや凹凸面の発生、更には切れやピンホールが発生することにより、望ましくは40℃以上300℃以下とする。

- 10 また、光触媒粒子3の比重を δt 、バインダ層6の比重を δb とした場合、 $0 \leq \delta t - \delta b \leq 3.0$ 好ましくは $0.5 \leq \delta t - \delta b \leq 2.0$ の関係になるようにする。これは、光触媒粒子とバインダ層との比重差があまり小さいとバインダ層を溶融させた場合に光触媒粒子のバインダ層内での垂直方向の移動速度が遅くなり焼成後に光触媒粒子が剥離しやすくなり、光触媒粒子とバインダ層との比重差が大きすぎると光触媒粒子の垂直方向の移動速度が増し、
15 殆どの光触媒粒子がバインダ層中に埋ってしまうそれがあり、また、それが局所的に生じると、底に菌が滞留して抗菌性が低下するためである。

尚、この方法の応用手法として、 $\delta t - \delta b > 3.0$ にしなければならない場合でも、バインダ層と光触媒粒子との間に $0 \leq \delta t - \delta b \leq 3.0$ である第20
20 のバインダ層を介在せしめればよい。

また $\delta t - \delta b < 0$ のときには、加熱処理時に加圧すれば比重差 $\delta t - \delta b$ を増すのと同様の効果がある。したがって、HIP処理、ホットプレス処理により、 $0 \leq \delta t - \delta b \leq 3.0$ のときと同様の効果が得られる。

また、バインダ層6から露出する部分を構成する光触媒粒子の間隙、具体的に
25 的には第16図(a)に示す光触媒粒子3bのネック部、或いは第16図(b)に示す光触媒粒子3の間に、当該間隙よりも粒径の小さな粒子4(Sn、Ti、Ag、Cu、Zn、Fe、Pt、Co、Pd、Ni等の金属または酸化物等)を光触媒粒子同士を結合するために充填してもよい。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては

- 、セラミック、樹脂或いは金属製等の基材 1 上に熱可塑性材料からなるバイ
ンダ層 6 を形成し、次いで、このバインダ層 6 の上に光触媒粒子 3 と粒径の
小さな粒子 4 をゾルまたは前駆体の状態で混合した混合物を塗布して光触媒
層 2 を形成し、この後、前記バインダ層 6 を軟化させて光触媒層 2 の下層の
5 一部をバインダ層 6 に埋設し、次いで固化するようにしてもよい。

この方法によれば、簡便であるとともに、予め間隙を埋める粒子 4 と光触
媒粒子 3 をゾルまたは前駆体の状態で混合した混合物を塗布して光触媒層を
形成するので、光触媒粒子 3 と間隙を埋める粒子 4 の混合比率を制御するの
に便利である。

- 10 また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては
、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層 6 の上に、光触媒粒子 3 と粒径
の小さな粒子 4 をゾルまたは前駆体の状態で混合した混合物を塗布して光触
媒層 2 を形成し、この光触媒層 2 を形成したシート状バインダ層 6 をセラミ
ック、樹脂或いは金属製等の基材上に載置または貼着し、この後、前記バイ
15 ンダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いで固
化するようにしてもよい。

- また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては
、セラミック、樹脂或いは金属製等の基材 1 上に熱可塑性材料からなるバイ
ンダ層 6 を形成し、次いで、このバインダ層 6 の上に光触媒粒子 3 からなる
20 光触媒層 2 を形成し、この後、前記バインダ層 6 を軟化させて光触媒層 2 の
下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光
触媒層に前記粒径の小さな粒子を含む溶液を塗布し、熱処理することで前記
粒径の小さな粒子 4 を光触媒粒子に固定化するようにしてもよい。

- この方法は間隙を埋める粒子が酸化物である場合に比較的簡便に実施し得
25 る方法であり、且つ比較的多孔質の光触媒層を作成した場合に間隙を埋める
粒子を多量に付着させることができる。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては
、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層 6 の上に光触媒粒子 3 からなる
光触媒層 2 を形成し、次いでこの光触媒層を形成したシート状バインダ層を

セラミック、樹脂或いは金属製の基材 1 上に載置または貼着し、この後、前記バインダ層 6 を軟化させて光触媒層 2 の下層の一部をバインダ層 6 に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に金属粒子 4 を含む溶液を塗布し、熱処理することで前記粒径の小さな粒子を光触媒粒子 3 に固定化するようにしてもよい。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては、セラミック、樹脂或いは金属製の基材 1 上に熱可塑性材料からなるバインダ層 6 を形成し、次いで、このバインダ層 6 の上に光触媒粒子 3 からなる光触媒層 2 を形成し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に小さな金属粒子 4 のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化するようにしてもよい。

この方法は、間隙を埋める粒子が金属である場合に比較的簡便に実施し得る方法であり、また金属の固定を極めて短時間（数分）で行うことができる。また、紫外線照射に用いるランプは、紫外線ランプ、BLBランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯のいずれでもよい。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、次いでこの光触媒層を形成したシート状バインダ層 6 をセラミック、樹脂或いは金属製の基材 1 上に載置または貼着し、この後、前記バインダ層 6 を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層 6 に埋設し、次いでバインダ層 6 を固化せしめ、更に光触媒層 2 に前記粒径の小さな金属粒子 4 のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化するようにしてもよい。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては、セラミック、樹脂或いは金属製の基材 1 上に熱可塑性材料からなるバインダ層 6 を形成し、次いで、このバインダ層 6 の上に光触媒粒子 3 からなる光触媒層 2 を形成し、この光触媒層 2 に前記粒径の小さな金属粒子 4 のイオ

ンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子3に固定化し、更に前記バインダ層6を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめるようにしてもよい。

- 5 この方法によれば加熱処理工程を一回で済ますことができるので生産性が向上する。

また、本発明に係る光触媒機能を有する多機能材の別の製造方法としては、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層6の上に光触媒粒子3からなる光触媒層2を形成し、この光触媒層2に粒径の小さな金属粒子4のイオンを
10 含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子3に固定化し、更に光触媒層2を形成したシート状バインダ層をセラミック、樹脂或いは金属製の基材1上に載置または貼着し、この後、前記バインダ層6を軟化させて光触媒層2の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめるようにしてもよい。

- 15 ここで、前記光触媒粒子をZnOとし、この光触媒粒子の空隙に充填される金属粒子4をAgまたはAg₂Oとすることが可能である。AgまたはAg₂O粒子は、光触媒であるZnO粒子同士の結合を強化するだけでなく、ZnOの光触媒効果を増進し、且つ自ら抗菌、防臭の効果も有する。またZnOを光触媒として選択することにより、Agイオンによる着色を解消することができ、
20 き、基材の地の色、模様もしくはそれらの結合による意匠的效果を向上することができる。

また、前記光触媒粒子の空隙に充填される金属のイオンとの間で不溶性で無色または白色の塩を形成する塩類を含む溶液を、光触媒層に接触せしめ、この後紫外線を含む光を照射するようにしてもよい。

- 25 このようにすることで、ZnOとAgまたはAg₂Oの組合せによらなくても、空隙を埋める粒子による着色を解消することができ、基材の地の色、模様もしくはそれらの結合による意匠的效果を向上することができる。

また、前記光触媒粒子3をTiO₂とし、バインダ層6を軟化せしめるための熱処理温度を800℃以上1000℃以下としてもよい。800℃以上で

は TiO_2 粒子同士の間で初期焼結によるネック部が生成するため、 TiO_2 粒子同士の結合強度が向上するが、 1000°C を越えると、中期焼結過程に移行し、 TiO_2 の固相焼結に伴う光触媒層の体積収縮が顕著になるためクラックが生じやすくなる。

- 5 また、前記光触媒粒子を TiO_2 とし、この光触媒粒子の間隙に充填される粒子4をAgとし、このAgイオンとの間で不溶性で無色または白色の塩を形成する塩類を含む溶液をKI、KCl、 FeCl_3 等のハロゲン化物水溶液としてもよい。Agはハロゲン化アルカリとの間にAgI、AgCl等の不溶性で無色または白色の塩を形成するので、基材の地の色、模様若しくはそれらの結合による意匠的な向上を図ることができる。

また、光触媒粒子をバインダ層上に塗布する工程の前工程として分散工程を備える場合には、この分散工程における光触媒粒子となるべきゾルまたは前駆体を溶液中に分散させるための分散剤には、バインダ層を軟化せしめるための熱処理温度より低温で気化する成分のみを使用するのが好ましい。

- 15 従来技術において、 320°C 未満で防臭性がなかったのは、分散工程において TiO_2 粒子表面に付着した分散剤が十分に気化、蒸発せずに残留していたために、 TiO_2 粒子表面が基材最表面に十分に露出されず、光触媒機能が不十分になったためである。尚、低温で気化する分散剤としては、分子量が1万以下である有機分散剤、リン酸系分散剤が好ましい。

- 20 以下に具体的な実施例を挙げる。

(実施例1)

150角の陶磁器タイル基材の表面に、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na/K}_2\text{O}$ フリットからなるバインダ層をスプレー・コーティング法により形成し乾燥した後、15%の TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成し、次いで、バインダ層と TiO_2 層が積層された基材をローラーハースキルンにて雰囲気温度を実施例毎に異ならせて加熱焼成した後、冷却固化して多機能材を得た。

ここで TiO_2 ゾル水溶液とは、例えばTiClをオートクレーブ中 $100\sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の水熱条件下で加水分解して得られた結晶子径 $0.007\sim$

0.2 μm 程度のアナターゼ型 TiO_2 をゾル状態で硝酸、塩酸等の酸性水溶液またはアンモニア等の塩基性水溶液中に、数%~数十%分散させたもので、分散性を向上させるために表面処理剤としてトリエタノールアミン及びトリメチロールアミンの有機酸塩、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン等を0.5%以下の範囲で添加したものである。尚、 TiO_2 ゾルの粒径はSEM観察の画像処理により、結晶子径は粉末X線回析の積分幅から計算した。

また、塗布方法はスプレー・コーティング法で行ったが、ディップ・コーティング法、スピン・コーティング法でも同様な結果が得られると予想される。

得られた多機能材について抗菌性及び耐摩耗性についての評価を行った。

抗菌性については大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株) に対する殺菌効果を試験した。予め、70%エタノールで殺菌した多機能材の最表面に菌液0.15ml ($1 \sim 5 \times 10^4 \text{ CFU}$) を滴下し、ガラス板 (10×10cm) に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯 (3500ルクス) を30分間照射した後、照射した試料と遮光条件下に維持した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。

耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。

以下の(表1)に基材として陶磁器タイル、バインダに $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ フリットを用いた時の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

25

(表1)

基材=陶器質タイル、バインダー= $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ フリット
光触媒= TiO_2

No.	1	2	3	4	5
焼成温度(°C)	700	780	880	980	1000
軟化温度との差(°C)	20	100	200	300	320
抗菌性	++	+++	+++	-	-
耐摩耗性	△	○	◎	◎	◎

+++ : 大腸菌の生存率 10%未満

++ : 大腸菌の生存率 10%以上 30%未満

+ : 大腸菌の生存率 30%以上 70%未満

- : 大腸菌の生存率 70%以上

◎ : 40回往復に対して変化なし

○ : 10~40回の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離

△ : 5~10回の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離

× : 5回以下の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離

ここで、バインダとして用いた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ フリットの比重は2.4、塗布した時の膜厚は $200\mu\text{m}$ 、軟化温度は 680°C であった。また(表1)において得られた TiO_2 はNo.1~3についてはアナターゼ型であり、比重は3.9、No.4, 5についてはルチル型であり、比重は4.2であった。

(表1)において、No.1は焼成温度がバインダの軟化温度よりも 20°C しか高くなく、バインダの粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がバインダ層中に充分埋設されず、そのため耐摩耗性試験において5~10回の摺動で傷が入り、剥離してしまった。また抗菌性に関しては光触媒活性に優れるアナターゼ型であること、および 300°C 以上では TiO_2 ゾルのTG-DTA観察上有機成分はほぼ分解、気化しており、 TiO_2 表面に付着した表面処理剤等の分散剤は帰化し

ていると解されるが、焼成温度が700℃でそれよりはるかに高い処理温度であることより、++という優れた値となった。

No.3～5は焼成温度が800℃以上1000℃以下の場合であるが、いずれも耐久性は、40回以上の摺動試験でも変化なく、極めて優れたものとなった。この原因としては、表面のTiO₂粒子の初期焼成に伴うネック部の生成が考えられる。また1100℃で処理した場合は、冷却固化後ローラハースキルンより取り出した多機能材表面のTiO₂層にクラックが生じていた。これはTiO₂テストピースのTMA測定から判断して、TiO₂粒子の顕著な体積収縮を伴う中期焼結によるものと考えられる。

10 No.4, 5では抗菌性がいずれも-と悪くなった。これには2つの原因が考えられる。1つはTiO₂粒子がルチル型に相転移していることであり、もう1つは焼成温度がバインダの軟化温度よりも300℃を越えて高く、バインダの粘性が低くなりすぎて光触媒層を構成するTiO₂粒子がバインダ層中に埋設されてしまったことが考えられる。ここで、TiO₂粒子がルチル型に相
15 転移していることだけが原因だと考えることはできない。ルチル型TiO₂においても、アナターゼ型TiO₂には劣るものの、光触媒活性は若干あるからである。例えば多孔質アルミナ基材に直接TiO₂ゾルをスプレーコートし、950℃で焼成後、冷却固化した資料の抗菌性は+であった。従って焼成温度がバインダの軟化温度よりも300℃を越えて高く、バインダの粘性が低
20 くなりすぎて、光触媒層を構成するTiO₂粒子がバインダ層中に埋設されてしまったことも一因をなしていると解される。

また、試料の断面方向のEPMA等によるTiおよびSi（バインダの主成分）の元素分析により、TiとSiの混在した層が観察され、光触媒粒子であるTiO₂が埋設されていることが確認された。

25 以上の実施例1、つまり少なくとも光触媒がTiO₂、バインダ層がSiO₂-Al₂O₃-Na/K₂Oフリットのときには以下のことが確認された。

①焼成温度がバインダの軟化温度よりも20℃を越えて高く、300℃を越えて高くない条件で多機能材を製造した時、抗菌性も耐摩耗性ともに良好な多機能材を製作できる。その原因は前記温度範囲においてバインダの粘性

が TiO_2 がバインダ層中に適度に埋設され得る値に調整されるためと考えられる。

②①で作製した多機能材は、 TiO_2 粒子のバインダ層への埋設が確認された。

- 5 ③焼成温度が 800°C 以上 1000°C 以下の場合には、いずれも耐摩耗性は、40回以上の摺動試験でも変化なく、極めて優れたものとなった。 TiO_2 粒子間のネック部生成に伴う強固な結合によると考えられる。

(実施例2)

- 10 $100 \times 100 \times 5$ のアルミナ基材（アルミナ純度96%）の表面に、 $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ フリットからなるバインダ層をスプレー・コーティング法により形成し乾燥した後、15%の TiO_2 ゾル水溶液（実施例1と同じ）をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成し、次いで、バインダ層と TiO_2 層が積層された基材をローラーハースキルンにて雰囲気温度を実施例毎に異ならせて加熱焼成した後、冷却固化
- 15 して多機能材を得た。

以下の（表2）に基材としてアルミナ、バインダに $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ フリットを用いた時の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

（表2）

20

基材＝アルミナ板（ $100 \times 100 \times 5$ ）、バインダー＝ $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{PbO}$ フリット
光触媒＝ TiO_2

25

No.	6	7	8	9	10
焼成温度($^\circ\text{C}$)	560	580	740	840	860
軟化温度との差($^\circ\text{C}$)	20	40	200	300	320
抗菌性	++	+++	+++	++	+
耐摩耗性	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\odot	\odot

ここで、バインダとして用いた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ フリットの軟化温度は 540°C 、比重は3.8、塗布した時の膜厚は $150\mu\text{m}$ であった。また得られた TiO_2 の結晶型はすべてアナターゼ型であった。

(表2)の耐摩耗性試験において、No.6は10回以下の摺動で傷が入り、
5 剥離してしまったが、No.7, 8は10回以上の摺動でも傷が入らず、更に、
No.9, 10は40回以上の摺動でも傷が入らないという良好な結果が得られた。

No.9, 10で40回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、焼成温度が 800°C 以上であるため、 TiO_2 粒子間にネックが生成し、 TiO_2 粒子同士が
10 強固に結合したためと考えられる。

No.6で10回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったのは、焼成温度がバインダの軟化温度よりも 20°C しか高くなく、バインダの粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がバインダ層中に充分埋設されなかったためと考えられる。

15 それに対し、No.7, 8で10回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、ネック部が生成される温度には至らないものの焼成温度とバインダの軟化温度との差が、バインダの粘性を TiO_2 がバインダ層中に適度に埋設され得る値に調整されたからと考えられる。

一方、(表2)の抗菌性試験において、No.6~9は+++または++と良好な結果を得たが、No.10は+になった。これは焼成温度がバインダの軟化温度よりも 320°C も高く、バインダの粘性が低くなりすぎて、光触媒層を構成する TiO_2 粒子がバインダ層中に埋設されてしまったためと考えられる。
。

(実施例3)

25 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリットを型内で熔融し冷却固化させた後、加工して $100\times100\times1$ のガラスシートを作製し、その上に15%の TiO_2 ゾル水溶液(実施例1と同じ)をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成した。その後、ガラスシートをアルミナ基材($100\times100\times5$)に載せ、シリコン炉で雰囲気温度を実施例

毎に異ならせて加熱焼成した後、冷却固化して多機能材を得た。

以下の（表 3）に上記の多機能材の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

（表 3）

5

基材＝アルミナ板（100×100×5）、バインダー＝ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ シート
光触媒＝ TiO_2

10

No.	11	12	13	14
焼成温度(℃)	640	740	840	940
軟化温度との差(℃)	20	120	220	320
抗菌性	++	+++	+++	-
耐摩耗性	×	○	◎	◎

15

ここで、バインダとして用いた $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリットの軟化温度は 620℃、比重は 2.8、多機能材上の TiO_2 の結晶型は No.11～13 はアナターゼ型、No.14 はルチル型であった。

20 （表 3）の耐摩耗性試験において、No.11 は 10 回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったが、No.12 は 10 回以上の摺動でも傷が入らず、更に、No.13, 14 は 40 回以上の摺動でも傷が入らないという良好な結果が得られた。

25 No.13, 14 で 40 回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、焼成温度が 800℃ 以上であるため、 TiO_2 粒子間にネックが生成し、 TiO_2 粒子同士が強固に結合したためと考えられる。

No.11 で 10 回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったのは、焼成温度がバインダの軟化温度よりも 20℃ しか高くなく、バインダの粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2

粒子がバインダ層中に充分埋設されなかったためと考えられる。

- それに対し、No.12で10回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、ネック部が生成される温度には至らないものの焼成温度とバインダの軟化温度との差が、バインダの粘性を TiO_2 がバインダ層中に適度に埋設され得る値に調整されたからと考えられる。

- 一方、(表3)の抗菌性試験において、No.11~13は+++または++と良好な結果を得たが、No.14は-になった。これは TiO_2 がルチル型であることと、焼成温度がバインダの軟化温度よりも320℃も高く、バインダの粘性が低くなりすぎて、光触媒層を構成する TiO_2 粒子がバインダ層中に埋設されてしまったことの2つの原因によると考えられる。

以上のことから、バインダに予め TiO_2 粒子を塗布後、基材に貼着し焼成して多機能材を得る方法においても、基材表面にバインダを塗布し、その後 TiO_2 粒子を塗布して多機能材を得る方法と同様の効果が得られることが確認された。

15 (実施例4)

- 100×100×5のポリイミド系樹脂からなる基材の表面に、アクリル樹脂バインダを塗布後、15% TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が0.8 μm の TiO_2 層を形成し、次いでバインダ層と TiO_2 層が積層された基材をニクロム炉にて150℃で焼成し多機能材を得た。

以下の(表4)に上記の多機能材の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

25

(表 4)

基材=ポリイミド樹脂、バインダー=アクリル樹脂
光触媒= TiO_2 、焼成温度 150°C

5

No.	15	16
抗菌性	-	++
耐摩耗性	○	○

10

尚、(表 4)において、 $15\% \text{TiO}_2$ ゾル水溶液の調整方法は下記のように変化させた。

No.15 : 実施例1使用の $15\% \text{TiO}_2$ ゾル水溶液をそのまま用いた。

No.16 : TiCl_3 水溶液をオートクレーブ中 $110 \sim 150^\circ\text{C}$ で加水分解後、生成物を硝酸にて $\text{pH} 0.8$ に調整して表面改質剤を用いずに分散させ、次いで凝集物を除去したものを用いた。この場合スプレー・コーティングは凝集体除去後直ちに行った。

ここで、 TiO_2 の比重は 3.9 、結晶型はアナターゼ、アクリル樹脂の比重は 0.9 、ガラス軟化点に対応する粘性になる温度は 70°C である。

耐摩耗性に関しては、No.15, 16のいずれかの条件でも10回以上の摺動でも傷がはいらなかった。このことは焼成温度とバインダの軟化温度との差の範囲が、バインダの粘性を TiO_2 がバインダ層中に適度に埋設されうる値に調整しうる値であったためと考えられる。

一方、抗菌性試験に関してはNo.15は、-になったが、No.16は++と良好な結果を得たことで、 30°C 未満においても抗菌性を有する多機能材が製造可能であることを見出だした。この違いはDTA-TGにおいて、No.15の TiO_2 ゾルでは $200 \sim 350^\circ\text{C}$ で分解、蒸発する成分があるが、No.16では認められないことから TiO_2 を覆う有機成分の有無が原因となっていると考えられる。

またここではアナターゼとアクリル樹脂の比重差は3だが、この程度の差であれば光触媒層を構成する TiO_2 粒子がバインダ層中に埋設されることなく良好な抗菌性を有することも確認された。

(実施例5)

- 5 100×100×5のアルミナ基材の表面に、実施毎に比重の異なるフリット等からなるバインダ層をスプレー・コーティング法により成形後、乾燥後15%の TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により膜厚0.8 μm の TiO_2 層を形成し、次いでバインダ層と TiO_2 が積層された基材をローラーハースキルンにて雰囲気温度を750℃として加熱焼成後冷却固化して多機能材を得た。

以下の(表5)に上記の多機能材の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

(表5)

15 基材=アルミナ板(100×100×5)、光触媒= TiO_2

20

25

No.	17	18	19	20
バインダー種類	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$		$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	
バインダー比重	5.3	3.8	2.8	2.4
TiO_2 比重	3.9	3.9	3.9	3.9
フリット軟化温度(℃)	480	540	620	680
焼成温度(℃)	750	750	750	750
抗菌性	++	+++	+++	+++
耐摩耗性	×	○	○	○

抗菌性試験に関してはNO. 17～20のいずれも+++と良好な結果を得た。いずれにおいても焼成温度がバインダの軟化温度よりも30℃以上30

0℃以下の範囲で高く、焼成温度とバインダの軟化温度との差の範囲が、バインダの粘性を TiO_2 がバインダ層中に適度に埋設され得る値に調整された値であったためと考えられる。

- 耐摩耗性に関しては、NO. 17は、5回以下の摺動で傷が入り、剥離して
5 しまったが、NO. 18～20は10回以上の摺動でも傷が入らなかった。

その原因としては、NO. 17では他と異なり、バインダの比重の方が TiO_2 の比重よりも大きいため、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がバインダ層中に充分埋設されなかったためと考えられる。

- したがって、多機能材の耐摩耗性には、 TiO_2 とバインダとの比重も影響
10 し、バインダの比重の方が TiO_2 の比重よりも大きいと悪化することが判明した。

(実施例6)

- 150角の陶器質タイル基材の表面に SiO_2 - Al_2O_3 - BaO フリット（軟化温度620℃）からなるバインダ層を形成し、その上に TiO_2 ゾルと
15 SnO_2 ゾルを混合、攪拌した水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し冷却固化して多機能材を得た。

なお TiO_2 ゾル濃度は4～6wt%で NH_3 水溶液でPH11に調整され、 TiO_2 粒子の結晶子径は0.01 μm であり、 SnO_2 粒子の結晶子径は、0.0035 μm である。

- 20 こうして作製した多機能材について TiO_2 と SnO_2 の合計量に対する SnO_2 量（モル比）を種々に変化させたときの抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った結果を以下の（表6）に示す。

(表6)

基材=陶器質タイル、バインダー= SiO_2 - Al_2O_3 -BaO フリット
 光触媒= TiO_2 、間隙粒子= SnO_2 ($0.0035\mu\text{m}$)

5	No.	21	22	23	24	25
	SnO_2 量(mol%)	0	10	20	60	100
	抗菌性	+++	+++	+++	++	-
	耐摩耗性	○	◎	◎	◎	◎

10

耐摩耗性試験については SnO_2 の量の増加に伴って向上し、10%以上の添加により、40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

- 15 抗菌性試験については20%以上までの範囲ならば、無添加のときと同様に+++であり、60%までならば++で止った。それ以上加えると、基材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100%では一となった。

- したがって SnO_2 の添加量をモル比で TiO_2 と SnO_2 の合計量の10%以上
 20 上60%以下、好ましくは10%以上20%以下にすれば抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能材を提供できる。

- ここで耐摩耗性が SnO_2 の量の増加に伴い向上するのは以下に示す機構による。即ち、 SnO_2 は TiO_2 よりも600℃以上の高温では蒸気圧が高いため、焼結前にあつては TiO_2 粒子3bの間隔は第17図(a)に示すように
 25 L₀であるが、 TiO_2 粒子3の正の曲率をもつ表面では蒸気圧が高く、負の曲率をもつ表面、つまり2つの TiO_2 粒子3bが当接するネック部の表面は蒸気圧が低くなる。その結果、第17図(b)に示すようにネック部には TiO_2 よりも蒸気圧が高い SnO_2 が入り込み、第17図(c)に示すように凝縮し、気化-凝縮機構によって焼結が行われている。

そして、気化－凝縮機構によって焼結が行われると、焼結後の TiO_2 粒子の間隔 L_2 は焼結前の間隔 L_0 と略等しいため、クラック等は発生しない。

このように基材表面にバインダを介して TiO_2 粒子層が保持された複合部材において、最表面に露出し TiO_2 粒子の空隙に SnO_2 粒子を充填して600℃以上で焼成すれば、クラックを発生することなく、 TiO_2 粒子間のネック部を結合することができるので、耐摩耗特性が向上する。

(比較例7)

実施例6と同様に150角の陶器質タイル基材の表面に $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ フリット(軟化温度620℃)からなるバインダ層を形成し、その上に TiO_2 ゾルと SiO_2 ゾルを混合、攪拌した水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し冷却固化して多機能材を得た。

なお TiO_2 ゾル濃度は4～6wt%で NH_3 水溶液でPH11に調整され、粒子の結晶子径は実施例6と同様に0.01 μm であるが、 SnO_2 粒子の結晶子径は0.008 μm とやや大きい粒子を用いた。

こうして作製した多機能材について抗菌性試験および耐摩耗性試験を行い、実施例6と比較した結果を以下の(表7)に示す。

(表7)

基材=陶器質タイル、バインダー= $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ フリット
光触媒= TiO_2 、空隙粒子= SnO_2 (0.0080 μm)、熱処理750℃

No.	26	27	28	29	30
SnO_2 量(mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	++	—
耐摩耗性	○	○	○	◎	◎

その結果、0.008 μm の SnO_2 粒子の耐摩耗性向上の効果は、0.0035 μm の SnO_2 粒子を用いた場合よりも弱く、 TiO_2 と SnO_2 の合計量

に対するモル比が60%以上でようやく40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

抗菌性試験については0.0035 μm の SnO_2 粒子を用いた場合と同様に、20%以上までの範囲ならば、無添加のときと同様に+++であり、60%以下ならば++で止った。それ以上加わると、基材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100%では-となった。

したがって0.01 μm の TiO_2 粒子を用いた場合には0.008 μm の SnO_2 粒子を添加して抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能材を提供するのは困難である。この原因としては SnO_2 粒子の蒸気圧は粒径が大きくなると小さくなること、気化せずに残存する SnO_2 粒子が0.0035 μm の場合には TiO_2 粒子間の間隙に存在し、結合強度を向上し得たのに対し、0.008 μm では TiO_2 粒子間の間隙と比較して SnO_2 粒子が大きいために、 SnO_2 粒子が間隙に入れず、むしろ TiO_2 粒子上にくる確率が高くなっているためと考えられる。

15 以上のことから TiO_2 粒子の間隙を埋めるべき SnO_2 粒子の大きさは、 TiO_2 粒子径に対し、4/5未満であることが好ましい。

(実施例8)

150度の陶器質タイル基材の表面に、 $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリット(軟化温度620℃)からなるバインダ層を形成し、その上に TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し冷却固化した複合部材に、 SnO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、110℃で熱処理し多機能材を得た。このとき TiO_2 ゾル水溶液には実施例6と同じものを用い、 SnO_2 ゾルには0.0035 μm の方を用いた。

25 こうして作製した多機能材について抗菌製試験および耐摩耗性試験を行った結果を以下の(表8)に示す。

(表 8)

基材=陶器質タイル、バインダー= $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリット
 光触媒= TiO_2 、間隙粒子= $\text{SnO}_2(0.0035\mu\text{m})$ 、熱処理 $750^\circ\text{C}/110^\circ\text{C}$

No.	31	32	33	34	35
SnO_2 量(mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	++	-
耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎

耐摩耗性試験については SnO_2 の量の増加に伴って向上し、モル比20%以上の添加により、40回摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

- 15 抗菌性試験については20%以上までの範囲ならば、無添加のときと同様に+++であり、60%までならば++で止った。それ以上加わると、基材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100%では-となった。

- 20 本試験では SnO_2 ゾルは 110°C という低温で熱処理しているので、実施例6で示した気化-凝縮機構による焼結は生じない。にもかかわらず耐摩耗性が向上したが、これは TiO_2 粒子よりも粒径が小さい、すなわち比表面積が大きく吸着力に優れる SnO_2 粒子が TiO_2 粒子の間隙を埋めたことにより、 TiO_2 粒子同士の結合が強化されたためと考えられる。

(実施例9)

- 25 150角の陶器質タイル基材の表面に、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリット(軟化温度 620°C)からなるバインダ層を形成し、その上に TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、 750°C にて焼成し冷却固化した複合部材に、酢酸銅水溶液を塗布し乾燥させ、その後紫外線を含む光を照射して銅イオンを還元しつつ光触媒層に固定し、多機能材を得た。ここで

照射ランプには水銀灯ランプを用いた。

ここで光触媒層に固定されたCu粒子の大きさは平均0.004 μm 程度であった。

こうして作製した多機能材について抗菌性試験および耐摩耗性試験を行っ

5 た結果を(表9)に示す。

(表9)

基材=陶器質タイル、バインダー= $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ フリット

光触媒= TiO_2 、間隙粒子=Cu (0.004 μm)、熱処理 750°C/光還元

10

No.	36	37	38	39	40
Cu量(mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	+++	+++
耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎

15

耐摩耗性試験についてはCu量の増加に伴って向上し、モル比20%以上の添加により、40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

20 抗菌性試験については20%以上までの範囲ならば、無添加のときと同様に+++であった。Cuの場合はそれ自体抗菌力を有するので、多量添加することによる抗菌性の悪化は認められなかった。

しかしおそらくCuの添加量が少量のときは TiO_2 粒子層による光触媒作用が支配的であり、Cuの添加量が多量のときはCuによる作用が支配的であると考えるべきだろう。Cuのみの作用に期待する場合、Cuは液体中で
25 用いたときは徐々に溶出するので、光触媒のない場合と比較して寿命が短いと考えられる。またCuの添加量が多量になるとその分コスト高にもなる。したがってCu量をあまり多量に設定することは意味がないと思われる。

この実施例により SnO_2 のような酸化物だけでなく、Cuのような金属も

TiO₂粒子層の間隙を埋める粒子となり得ることが確認された。

(実施例10)

- 15 150角の陶器質タイル基材の表面に、SiO₂-Al₂O₃-BaOフリット
(軟化温度620℃) からなるバインダ層を形成し、その上にTiO₂ゾル水
溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、950℃にて焼成し冷却固化
した複合部材に、酢酸銅水溶液を塗布し、その後紫外線を含む光を照射して
銅イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能材を得た。

- このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。TiO₂は
熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。TiO₂の膜厚はスプレ
10ー・コーティングの際に0.4 μmに調整した。

こうして作製した多機能材について抗菌性試験および耐摩耗性試験を行っ
た。耐摩耗性試験については、無添加でもこの温度域では良好な結果を示す
。Cuを添加しても無添加のときと同様に40回の摺動試験においても傷が
入ることもなく、変化を生じなかった。

- 15 抗菌性試験については第18図に示す。無添加のときはTiO₂がルチルの
ため+と悪い。それにCuを添加していく抗菌性が増した。そしてBLBラ
ンプ照射時のみならず、照射していない時もCu担持量が0.7 μg/cm²
以上になれば抗菌活性が++となり、Cu担持量が1.2 μg/cm²以上
になれば抗菌活性が+++となる。

- 20 以上のことから抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能材を提供するには、
Cu担持量が0.7 μg/cm²以上がよく、より好ましくは1.2 μg/cm²
以上がよい。

- ところでCu担持量は酢酸銅水溶液塗布後BLBランプ照射前に乾燥工程
を入れると飛躍的に向上する。その関係については第19図に示す。これは
25 乾燥させた場合の方が光還元するときの金属イオン濃度が高いからと考えら
れる。

またCu担持量はCu塗布量を最適にしたときに最大となる(第20図、
第20図はCu濃度1wt%の酢酸銅の例)、この第20図の場合、塗布量を0
.7 μg/cm²以上にするには0.2 mg/cm²以上2.7 mg/cm²

以下に、 $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上にするには $0.3 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $2.4 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下にすればよい。

(実施例11)

150角の陶器質タイル基材の表面に、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ フリット
5 (軟化温度 680°C) からなるバインダ層を形成し、その上に TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、 950°C にて焼成し冷却固化した複合部材に、硝酸銀水溶液を塗布、乾燥し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能材を得た。

このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。またTi
10 O_2 は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。 TiO_2 の膜厚はスプレー・コーティングの際に $0.4 \mu\text{m}$ に調整した。

こうして作製した多機能材について抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った。耐摩耗性試験については、無添加でもこの温度域では良好な結果を示す。
Agを添加しても無添加のときと同様に40回の摺動試験においても傷が
15 入ることなく、変化も生じなかった。

抗菌性試験について第70図に示す。無添加のときは TiO_2 がルチルのため+と悪い。それにAgを添加していくと抗菌性が増した。そしてBLBランプ照射時のみならず、照射していない時もAg担持量が $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上になれば抗菌活性が++となり、Ag担持量が $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上になれば抗菌活性が+++となる。
20

したがって抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能材を提供するには、Ag担持量が $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上がよく、より好ましくは $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上がよい。

ただしAg担持量が多いと茶色から黒色に着色され、外観上見栄えが悪い
25 。しかしAg担持量が $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下ならば着色はない。

以上のことからAg担持量は $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がよく、より好ましくは $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下がよい。

(実施例12)

150角の陶器質タイル基材の表面に、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ フリット

(軟化温度680℃) からなるバインダ層を形成し、その上にTiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、950℃にて焼成し冷却固化した複合部材に、硝酸銀水溶液を塗布、乾燥し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能材を得た。

- 5 このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。またTiO₂は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。

こうして作製した多機能材について、TiO₂の膜厚を種々の値に変化させて耐摩耗試験、抗菌性試験および耐汚染性試験を行った。

- 耐摩耗試験については今回試験した2μm以内の範囲ではいずれも良好な
10 結果を示し、40回の摺動試験においても傷が入ることもなく、変化も生じなかった。

抗菌性試験については膜厚0.1μm以上で++、0.2μm以上で+++となる。したがってTiO₂の膜厚は0.1μm以上がよく、好ましくは0.2μm以上がよい。

- 15 (実施例13)

- 150角の陶器質タイル基材の表面に、SiO₂-Al₂O₃-BaOフリット
(軟化温度620℃) からなるバインダ層を形成し、その上に塩化亜鉛水溶液あるいはTiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布し乾燥後、
硝酸銀水溶液を塗布し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元
20 しつつ光触媒層に固定した。その後900℃以上1000℃以下にて焼成し冷却固化し多機能材を得た。

- このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。またTiO₂は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。また表面の固定されたAgは熱処理に伴い、茶黒色から白色に変化したことから、焼成中に
25 酸化銀に変化したと考えられる。ただしAgの付着固定は離散的になされており、観察により焼成前後におけるAg粒子の成長はほとんど認められなかった。

こうして作製した多機能材について抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った。

耐摩耗性試験については、無添加でもこの温度域では良好な結果を示す。Agを添加しても無添加のときと同様に40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

- 抗菌性試験については第 図に示す。無添加のときはTiO₂がルチルのため+と悪い。それにAgを添加していくと抗菌性が増した。

(実施例14)

- 150角の陶器質タイル基材の表面に、SiO₂-Al₂O₃-BaOフリット(軟化温度620℃)からなるバインダ層を形成し、その上にTiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、900℃以上1000℃以下にて焼成し冷却固化した複合部材に、硝酸銀水溶液を塗布し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元しつつ光触媒層に固定し、さらにその上に0.1mol/lのKI水溶液を0.1cc/cm²の割合で塗布し、更に紫外線を5秒程度照射し多機能材を得た。その際Agの担持量は2μg/cm²とした。

- 0.1mol/lのKI水溶液を0.1cc/cm²の割合で塗布し、更に紫外線を5秒程度照射したことにより、茶黒色だった多機能材は白色に脱色され、外観上の見栄えが向上した。

(実施例15)

- 150角の陶器質タイル基材の表面に、SiO₂-Al₂O₃-BaOフリット(軟化温度620℃)からなるバインダ層を形成し、その上にTiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、820℃にて焼成し冷却固化して得た多機能材を傾斜させて配置し、紫外線を含む光を多機能材上に照射しながら、多機能材の上に公衆浴場で採取した風呂水を循環させながら、連続的に滴下し、風呂水の変化を観察した。同様の装置を比較のため、光触媒層を設けていない基材の上にも滴下した。14日後の観察では、前記多機能材上に滴下していた風呂水は光触媒層を設けていない基材の上に滴下していた風呂水と比較して、濁り具合には特異な差が認められないものの、どぶ水臭に差が認められた。すなわち光触媒層を設けていない基材の上に滴下していた風呂水ではかなり強いどぶ水臭が認めれ、また基材上にスライム状のぬ

めりおよび有機系沈殿物が観察されたのに対し、前記多機能材上に滴下していた風呂水ではそのいずれもが認められなかった。以上の模擬実験により、この多機能材は公園、デパート等にある水循環方式の人工的な滝や噴水の敷石として利用できると考えられる。

- 5 以上の説明より、基材の軟化温度よりも低い材料からなるバインダ層を介して光触媒粒子を固定するようにし、特に光触媒層の表層部を構成する光触媒粒子はバインダ層に埋もれないようにしたので、光触媒粒子は実質的にその表面が外部に露出した状態となり、光触媒効果を十分に発揮することができる。また、光触媒粒子のうち光触媒層の下層を構成する粒子はその一部が
- 10 バインダ層内に埋設されるので、光触媒層の保持力が大幅に向上し、剥離等が生じにくくなる。

第21図は別実施例の製造工程を示す図であり、この実施例にあつては、基材1として無機ガラスや熱可塑性樹脂等の熱可塑性のものをを用い、この熱可塑性基材1の表面に直接光触媒層2を形成している。

- 15 即ち、第21図(a)に示すように、熱可塑性基材1を用意し、次いで、同図(b)に示すように熱可塑性基材1の表面に TiO_2 粒子等の光触媒粒子からなる光触媒層2を形成する。この後、加熱処理することで、同図(c)に示すように、光触媒層2のうち前記熱可塑性基材側の下層が熱可塑性基材に沈降し熱可塑性基材が凝固することで熱可塑性基材内に埋まり、強固に保
- 20 持される。また、光触媒層2のうち外気に接する表層を構成する光触媒粒子3はポテンシャルエネルギー、相互間の分子間力或いは焼結によって結合している。

この実施例に関する好ましい条件等については、前記実施例と同様であるが、以下に具体的な実施例について述べる。

- 25 (実施例16)

150角の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ 組成からなるガラス基材の表面に、15%の TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成し、次いで、 TiO_2 層が積層されたガラス基材をセラミック製の離型性の良い型の中に入れ、ローラーハースキルン

にて雰囲気温度を実施例毎に異ならせて加熱焼成した後、冷却固化して多機能ガラスを得た。

ここで TiO_2 ゾル水溶液とは、例えば TiCl_4 をオートクレーブ中 $100 \sim 200^\circ\text{C}$ の範囲の水熱条件下で加水分解して得られた結晶子径 $0.0075 \sim 0.2 \mu\text{m}$ 程度のアナターゼ型 TiO_2 をゾル状態で硝酸、塩酸等の酸性水溶液またはアンモニア等の塩基性水溶液中に、数%～数十%分散させたもので、分散性を向上させるために表面処理剤としてトリエタノールアミン及びトリメチロールアミンの有機酸塩、ペンタエリトリット、トリメチロールプロパン等を 0.5% 以下の範囲で添加したものである。尚、 TiO_2 ゾルの粒
10 径はSEM観察の画像処理により、結晶子径は粉末X線回析の積分幅から計算した。

また、塗布方法はスプレー・コーティング法で行ったが、ディップ・コーティング法、スピン・コーティング法でも同様な結果が得られると予想される。

15 得られた多機能ガラスについて抗菌性及び耐摩耗性についての評価を行った。

抗菌性については大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株) に対する殺菌効果を試験した。予め、 70% エタノールで殺菌した多機能ガラスの最表面に菌液 0.15ml ($1 \sim 5 \times 10^4 \text{ CFU}$) を滴下し、ガラス板 (10×10
20 cm) に載せてガラス基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯 (3500 ルクス) を 30 分間照射した後、照射した試料と遮光条件下に維持した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水 10ml に回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。

耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観
25 の変化を比較し評価した。

以下の(表10)に $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na/K}_2\text{O}$ 組成のガラス基材を用いた時の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

(表 10)

基材 = $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ ガラス光触媒 = TiO_2

No.	1	2	3	4	5
焼成温度(°C)	700	780	880	980	1000
軟化温度との差(°C)	20	100	200	300	320
抗菌性	++	+++	+++	-	-
耐摩耗性	△	○	◎	◎	◎

+++ : 大腸菌の生存率 10%未満

++ : 大腸菌の生存率 10%以上 30%未満

+ : 大腸菌の生存率 30%以上 70%未満

- : 大腸菌の生存率 70%以上

◎ : 40 回往復に対して変化なし

○ : 10~40 回の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離△ : 5~10 回の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離× : 5 回以下の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO_2 膜)が剥離

ここで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ 組成のガラス基材の比重は 2.4、軟化温度は 680°C であった。また (表 10) において得られた TiO_2 は No. 1~3 についてはアナターゼ型であり、比重は 3.9、No. 4, 5 についてはルチル型であり、比重は 4.2 であった。

(表 10) において、No. 1 は焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも 20°C しか高くなく、ガラス基材の粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がガラス基材中に充分埋設されず、そのため耐摩耗性試験において 5~10 回の摺動で傷が入り、剥離してしまった。また抗菌性に関しては光触媒活性に優れるアナターゼ型であること、および 300°C 以上では TiO_2 ゾルの TG-DTA 観察上有機成

分はほぼ分解、気化しており、 TiO_2 表面に付着した表面処理剤等の分散剤は気化していると解されるが、焼成温度が 700°C でそれよりはるかに高い処理温度であることより、++という優れた値となった。

- No. 3～5は焼成温度が 800°C 以上 1000°C 以下の場合であるが、い
- 5 ずれも耐久性は、40回以上の摺動試験でも変化なく、極めて優れたものとなった。この原因としては、表面の TiO_2 粒子の初期焼成に伴うネック部の生成が考えられる。また 1100°C で処理した場合は、冷却固化後ローラハースキルンより取り出した多機能ガラス表面の TiO_2 層にクラックが生じていた。これは TiO_2 テストピースのTMA測定から判断して、 TiO_2 粒子の
- 10 顕著な体積収縮を伴う中期焼結によるものと考えられる。

- No. 4, 5では抗菌性がいずれも-と悪くなった。これには2つの原因が考えられる。1つは TiO_2 粒子がルチル型に相転移していることであり、もう1つは焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも 300°C 高く、ガラス基材の粘性が低くなりすぎて光触媒層を構成する TiO_2 粒子がガラス基材中に埋
- 15 設されてしまったことが考えられる。ここで、 TiO_2 粒子がルチル型に相転移していることだけが原因だと考えることはできない。ルチル型 TiO_2 においても、アナターゼ型 TiO_2 には劣るものの、光触媒活性は若干あるからである。例えば多孔質アルミナ基材に直接 TiO_2 ゾルをスプレーコートし、 950°C で焼成後、冷却固化した資料の抗菌性は+であった。従って焼成温度
- 20 がガラス基材の軟化温度よりも 300°C 高く、ガラス基材の粘性が低くなりすぎて、光触媒層を構成する TiO_2 粒子がガラス基材中に埋設されてしまったことも一因をなしていると解される。

- また、試料の断面方向のEPMA等によるTi及びSi（ガラス基材の主成分）の元素分析により、TiとSiの混在した層が観察され、光触媒粒子であ
- 25 る TiO_2 が埋設されていることが確認された。

以上の実施例16、つまり少なくとも光触媒が TiO_2 、ガラス基材が $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{Na/K}_2\text{O}$ 組成のときには以下のことが確認された。

- ①：焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも 20°C を越えて高く、 300°C 以上に高くない条件で多機能ガラスを製造した時、抗菌性も耐摩耗性もとも

に良好な多機能ガラスを製作できる。その原因は前記温度範囲においてガラス基材の粘性が TiO_2 がガラス基材中に適度に埋設され得る値に調整されるためと考えられる。

②：①で作製した多機能ガラスは、 TiO_2 粒子のガラス基材への埋設が確認された。

③：焼成温度が 800°C 以上 1000°C 以下の場合には、いずれも耐摩耗性は、40回以上の摺動試験でも変化なく、極めて優れたものとなった。 TiO_2 粒子間のネック部生成に伴う強固な結合によると考えられる。

(実施例17)

10 $100 \times 100 \times 5$ の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 組成からなるガラス基材の表面に、15%の TiO_2 ゾル水溶液（実施例16と同じ）をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成し、次いで、 TiO_2 層が積層されたガラス基材をセラミック製の離型性の良い型の中に入れ、ローラーハースキルンにて雰囲気温度を実施例毎に異ならせて加熱焼成
15 した後、冷却固化して多機能ガラスを得た。

以下の（表11）に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ 組成のガラス基材を用いた時の焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

（表11）

20 基材= $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$ ガラス
光触媒= TiO_2

25

No.	6	7	8	9	10
焼成温度($^\circ\text{C}$)	560	580	740	840	860
軟化温度との差($^\circ\text{C}$)	20	40	200	300	320
抗菌性	++	+++	+++	++	+
耐摩耗性	Δ	\bigcirc	\bigcirc	\odot	\odot

ここで、 $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--PbO}$ 組成のガラス基材の軟化温度は 540°C 、比重は3.8であった。また得られた TiO_2 の結晶型はすべてアナターゼ型であった。

(表11)の耐摩耗性試験において、No.6は10回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったが、No.7, 8は10回以上の摺動でも傷が入らず、更に、No.9, 10は40回以上の摺動でも傷が入らないという良好な結果が得られた。

No.9, 10で40回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、焼成温度が 800°C 以上であるため、 TiO_2 粒子間にネックが生成し、 TiO_2 粒子同士が強固に結合したためと考えられる。

No.6で10回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったのは、焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも 20°C しか高くなく、ガラス基材の粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がガラス基材中に充分埋設されなかったためと考えられる。

それに対し、No.7, 8で10回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、ネック部が生成される温度には至らないものの焼成温度とガラス基材の軟化温度との差が、ガラス基材の粘性を TiO_2 がガラス基材中に適度に埋設され得る値に調整されたからと考えられる。

一方、(表11)の抗菌性試験において、No.6~9は+++または++と良好な結果を得たが、No.10は+になった。これは焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも 320°C も高く、ガラス基材の粘性が低くなりすぎて、光触媒層を構成する TiO_2 粒子がガラス基材中に埋設されてしまったためと考えられる。

(実施例18)

$\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--BaO}$ 組成からなる $100\times100\times5$ のガラス基材の上に15%の TiO_2 ゾル水溶液(実施例1と同じ)をスプレー・コーティング法により塗布し、膜厚が $0.8\mu\text{m}$ の TiO_2 層を形成した。その後、 TiO_2 層が積層されたガラス基材をセラミック製の離型性の良い型の中に入れ、シリコニット炉で雰囲気温度を実施例毎に異ならせて加熱焼成した後、冷

却固化して多機能ガラスを得た。

以下の（表 1 2）に上記の多機能ガラスの焼成温度の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

（表 1 2）

5

基材 = $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ガラス

光触媒 = TiO_2

10

No.	11	12	13	14
焼成温度(°C)	640	740	840	940
軟化温度との差(°C)	20	120	220	320
抗菌性	++	+++	+++	—
耐摩耗性	×	○	◎	◎

15 ここで、 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 組成のガラス基材の軟化温度は620°C、比重は2.8、多機能ガラス上の TiO_2 の結晶型はNo.11~13はアナターゼ型、No.14はルチル型であった。

20 （表 1 2）の耐摩耗性試験において、No.11は5回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったが、No.12は10回以上の摺動でも傷が入らず、更に、No.13、14は40回以上の摺動でも傷が入らないという良好な結果が得られた。

No.13、14で40回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、焼成温度が800°C以上であるため、 TiO_2 粒子間にネックが生成し、 TiO_2 粒子同士が強固に結合したためと考えられる。

25 No.11で10回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったのは、焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも20°Cしか高くなく、ガラス基材の粘性が十分に低くならなかったために、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型 TiO_2 粒子がガラス基材中に充分埋設されなかったためと考えられる。

それに対し、No.12で10回以上の摺動でも傷が入らなかったのは、ネ

ック部が生成される温度には至らないものの焼成温度とガラス基材の軟化温度との差が、ガラス基材の粘性を TiO_2 がガラス基材中に適度に埋設され得る値に調整されたからと考えられる。

- 一方、(表12)の抗菌性試験において、No. 11~13は+++または++と良好な結果を得たが、No. 14は-になった。これは TiO_2 がルチル型であることと、焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも320℃も高く、ガラス基材の粘性が低くなりすぎて、光触媒層を構成する TiO_2 粒子がガラス基材中に埋設されてしまったことの2つの原因によると考えられる。

(実施例19)

- 10 実施例毎に比重の異なる100×100×5のガラス基材の表面に、15%の TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により膜厚0.8μmの TiO_2 層を形成し、次いで、 TiO_2 が積層されたガラス基材をセラミック製の離型性の良い型の中に入れ、ローラーハースキルンにて雰囲気温度を750℃として加熱焼成後冷却固化して多機能ガラスを得た。
- 15 以下の(表13)に上記の多機能ガラスのガラス基材比重の変化に伴う抗菌性、耐摩耗性の変化を示す。

(表13)

光触媒= TiO_2

20	No.	15	16	17	18
	ガラス基材種類	$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$		$\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-PbO}$	
	ガラス基材比重	5.3	3.8	2.8	2.4
	TiO_2 比重	3.9	3.9	3.9	3.9
25	ガラス基材軟化温度(℃)	480	540	620	680
	焼成温度(℃)	750	750	750	750
	抗菌性	++	+++	+++	+++
	耐摩耗性	×	○	○	○

抗菌性試験に関してはNo. 15～18のいずれも+++と良好な結果を得た。いずれにおいても焼成温度がガラス基材の軟化温度よりも30℃以上300℃以下の範囲で高く、焼成温度とガラス基材の軟化温度との差の範囲が、ガラス基材の粘性をTiO₂がガラス基材中に適度に埋設され得る値に調整された値であったためと考えられる。

耐摩耗性に関しては、No. 15は、5回以下の摺動で傷が入り、剥離してしまったが、No. 16～18は10回以上の摺動でも傷が入らなかった。

その原因としては、No. 15では他と異なり、ガラス基材の比重の方がTiO₂の比重よりも大きいため、光触媒層の最下層を構成するアナターゼ型TiO₂粒子がガラス基材中に充分埋設されなかったためと考えられる。

したがって、多機能ガラスの耐摩耗性には、TiO₂とガラス基材との比重も影響し、ガラス基材の比重の方がTiO₂の比重よりも大きいと悪化することが判明した。

(実施例20)

15 150角のSiO₂-Al₂O₃-BaO組成(軟化温度620℃)からなるガラス基材の表面に、TiO₂ゾルとSnO₂ゾルを混合、攪拌した水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し冷却固化して多機能ガラスを得た。

20 なおTiO₂ゾル濃度は4～6wt%でNH₃水溶液でpH11に調整され、TiO₂粒子の結晶子径は0.01μmであり、SnO₂粒子の結晶子径は、0.0035μmである。

こうして作製した多機能ガラスについてTiO₂とSnO₂の和に対するSnO₂量(モル比)を種々に変化させたときの抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った結果を以下の(表14)に示す。

25

(表 1 4)

基材 = $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ガラス光触媒 = TiO_2 、間隙粒子 = SnO_2 (0.0035 μm)

5

No.	19	20	21	22	23
SnO_2 量 (mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	++	-
耐摩耗性	○	◎	◎	◎	◎

- 10 耐摩耗性試験については SnO_2 の量の増加に伴って向上し、10%以上の添加により、40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

抗菌性試験については20%までの範囲ならば、無添加のときと同様に++であり、60%までならば++で止った。それ以上加えると、ガラス基
15 材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100%では-となった。

したがって SnO_2 の添加量をモル比で TiO_2 と SnO_2 の合計量の10%以上60%以下、好ましくは10%以上20%以下にすれば抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能ガラスを提供できる。

- 20 ここで耐摩耗性が SnO_2 の量の増加に伴い向上するのは前記第17図に基づいて説明した機構による。

このようにガラス基材表面にガラス基材を介して TiO_2 粒子層が保持された複合部材において、最表面に露出し TiO_2 粒子の間隙に SnO_2 粒子を充填して600℃以上で焼成すれば、クラックを発生することなく、 TiO_2 粒子
25 間のネック部を結合することができるので、耐摩耗特性が向上する。

(比較例 21)

実施例 20 と同様に150角の $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 組成 (軟化温度620℃) からなるガラス基材の表面に、 TiO_2 ゾルと SnO_2 ゾルを混合、攪拌した水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し

冷却固化して多機能ガラスを得た。

なお TiO_2 ゼル濃度は 4~6 wt % で NH_3 水溶液で pH 11 に調整され、粒子の結晶子径は実施例 5 と同様に $0.01 \mu\text{m}$ であるが、 SnO_2 粒子の結晶子径は $0.008 \mu\text{m}$ とやや大きい粒子を用いた。

- 5 こうして作製した多機能ガラスについて抗菌性試験および耐摩耗性試験を行い、実施例 5 と比較した結果を以下の (表 15) に示す。

(表 15)

基材 = SiO_2 - Al_2O_3 - BaO ガラス

10

光触媒 = TiO_2 、間隙粒子 = SnO_2 ($0.0080 \mu\text{m}$)、熱処理 750°C

15

No.	24	25	26	27	28
SnO_2 量 (mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	++	-
耐摩耗性	○	○	○	◎	◎

- 20 その結果、 $0.008 \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子の耐摩耗性向上の効果は、 $0.0035 \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を用いた場合よりも弱く、 TiO_2 粒子と SnO_2 粒子の合計に対するモル比が 60% 以上でようやく 40 回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

- 25 抗菌性試験については $0.0035 \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を用いた場合と同様に、20% までの範囲ならば、無添加のときと同様に +++ であり、60% 以下ならば ++ で止った。それ以上加わると、ガラス基材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100% では - となった。

したがって $0.01 \mu\text{m}$ の TiO_2 粒子を用いた場合には $0.008 \mu\text{m}$ の SnO_2 粒子を添加して抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能ガラスを提供するのは困難である。この原因としては SnO_2 粒子の蒸気圧は粒径が大きくなると小さくなること、気化せずに残存する SnO_2 粒子が $0.0035 \mu\text{m}$

の場合は TiO_2 粒子間の間隙に存在し、結合強度を向上し得たのに対し、 $0.008\ \mu\text{m}$ では TiO_2 粒子間の間隙と比較して SnO_2 粒子が大きいために、 SnO_2 粒子が間隙に入れず、むしろ TiO_2 粒子上に来る確率が高くなっているためと考えられる。

- 5 以上のことから TiO_2 粒子の間隙を埋めるべき SnO_2 粒子の大きさは、 TiO_2 粒子径に対し、 $4/5$ 未満であることが好ましい。

(実施例22)

150角の $\text{SnO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 組成（軟化温度 620°C ）からなるガラス基材の表面に、 TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、 750°C にて焼成し冷却固化した複合部材に、 SnO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、 110°C で熱処理し多機能ガラスを得た。このとき TiO_2 ゾル水溶液には実施例5と同じものを用い、 SnO_2 ゾルには $0.0035\ \mu\text{m}$ の方を用いた。

15 こうして作製した多機能ガラスについて抗菌製試験および耐摩耗性試験を行った結果を以下の（表16）に示す。

（表16）

基材= $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ ガラス

20 光触媒= TiO_2 、間隙粒子= $\text{SnO}_2(0.0035\ \mu\text{m})$ 、熱処理 $750^\circ\text{C}/110^\circ\text{C}$

No.	29	30	31	32	33
SnO_2 量(mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	++	-
25 耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎

耐摩耗性試験については SnO_2 の量の増加に伴って向上し、モル比20%以上の添加により、40回摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

抗菌性試験については20%までの範囲ならば、無添加のときと同様に++であり、60%までならば++で止った。それ以上加わると、ガラス基材表面の TiO_2 粒子を覆う確率が高くなり、抗菌性は悪化し、100%では-となった。

本試験では SnO_2 ゾルは110℃という低温で熱処理しているので、実施例5で示した気化-凝縮機構による焼結は生じない。にもかかわらず耐摩耗性が向上したが、これは TiO_2 粒子よりも粒径が小さい、すなわち比表面積が大きく吸着力に優れる SnO_2 粒子が TiO_2 粒子の間隙を埋めたことにより、 TiO_2 粒子同士の結合が強化されたためと考えられる。

(実施例23)

150度の $\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ 組成(軟化温度620℃)からなるガラス基材の表面に、 TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、750℃にて焼成し冷却固化した複合部材に、酢酸銅水溶液を塗布し乾燥させ、その後紫外線を含む光を照射して銅イオンを還元しつつ光触媒層に固定し、多機能ガラスを得た。ここで照射ランプには水銀灯ランプを用いた。

20 ここで光触媒層に固定されたCu粒子の大きさは平均0.004μm程度であった。

こうして作製した多機能ガラスについて抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った結果を(表17)に示す。

(表 17)

基材 = SiO_2 - Al_2O_3 -BaO ガラス

光触媒 = TiO_2 、間隙粒子 = Cu ($0.004\ \mu\text{m}$)、熱処理 750°C / 光還元

No.	34	35	36	37	38
Cu 量 (mol%)	0	10	20	60	100
抗菌性	+++	+++	+++	+++	+++
耐摩耗性	○	○	◎	◎	◎

耐摩耗性試験については Cu 量の増加に伴って向上し、モル比 20% 以上の添加により、40 回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなくなった。

- 15 抗菌性試験については 20% 以上までの範囲ならば、無添加のときと同様に +++ であった。Cu の場合はそれ自体抗菌力を有するので、多量添加することによる抗菌性の悪化は認められなかった。

しかしおそらく Cu の添加量が少量のときは TiO_2 粒子層による光触媒作用が支配的であり、Cu の添加量が多量のときは Cu による作用が支配的であると考えてよいだろう。Cu のみの作用に期待する場合、Cu は液体中で用いたときは徐々に溶出するので、光触媒のない場合と比較して寿命が短いと考えられる。また Cu の添加量が多量になるとその分コスト高にもなる。したがって Cu 量をあまり多量に設定することは意味がないと思われる。

- 25 この実施例により SnO_2 のような酸化物だけでなく、Cu のような金属も TiO_2 粒子層の間隙を埋める粒子となり得ることが確認された。

(実施例 24)

150 角の SiO_2 - Al_2O_3 -BaO 組成 (軟化温度 620°C) からなるガラス基材の表面に、 TiO_2 ゼル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、 950°C にて焼成し冷却固化した複合部材に、酢酸銅水溶液を塗布し、

その後紫外線を含む光を照射して銅イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能ガラスを得た。

このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。TiO₂は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。TiO₂の膜厚はスプレ

5 ー・コーティングの際に0.4 μmに調整した。

こうして作製した多機能ガラスについて抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った。耐摩耗性試験については、無添加でもこの温度域では良好な結果を示す。Cuを添加しても無添加のときと同様に40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化を生じなかった。

10 抗菌性試験については第22図に示す。無添加のときはTiO₂がルチルのため+と悪い。それにCuを添加していくと抗菌性が増した。そしてBLBランプ照射時のみならず、照射していない時もCu担持量が0.7 μg/cm²以上になれば抗菌活性が++となり、Cu担持量が1.2 μg/cm²以上になれば抗菌活性が+++となる。

15 以上のことから抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能ガラスを提供するには、Cu担持量が0.7 μg/cm²以上がよく、より好ましくは1.2 μg/cm²以上がよい。

ところでCu担持量は酢酸銅水溶液塗布後BLBランプ照射前に乾燥工程を入れると飛躍的に向上する。その関係については第23図に示す。これは
20 乾燥させた場合の方が光還元するときの金属イオン濃度が高いからと考えられる。

またCu担持量はCu塗布量を最適にしたときに最大となる(第24図はCu濃度1wt%の酢酸銅の例)、この第24図の場合、担持量を0.7 μg/cm²以上にするには塗布量を0.2 mg/cm²以上2.7 mg/cm²以下に、担持量を1.2 μg/cm²以上にするには塗布量を0.3 mg/cm²以上2.4 mg/cm²以下にすればよい。

(実施例25)

150角のSiO₂-Al₂O₃-BaO組成(軟化温度680℃)からなるガラス基材の表面に、TiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布

後、950℃にて焼成し冷却固化した複合部材に、硝酸銀水溶液を塗布、乾燥し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能ガラスを得た。

このとき照射ランプにはBLBランプを用い、数分間照射した。またTiO₂は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。TiO₂の膜厚はスプレー・コーティングの際に0.4μmに調整した。

こうして作製した多機能ガラスについて抗菌性試験および耐摩耗性試験を行った。耐摩耗性試験については、無添加でもこの温度域では良好な結果を示す。Agを添加しても無添加のときと同様に40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなかった。

抗菌性試験について第25図に示す。無添加のときはTiO₂がルチルのため+と悪い。それにAgを添加していくと抗菌性が増した。そしてBLBランプ照射時のみならず、照射していない時もAg担持量が0.05μg/cm²以上になれば抗菌活性が++となり、Ag担持量が0.1μg/cm²以上になれば抗菌活性が+++となる。

したがって抗菌性にも耐摩耗性にも優れた多機能ガラスを提供するには、Ag担持量が0.05μg/cm²以上がよく、より好ましくは0.1μg/cm²以上がよい。

ただしAg担持量が多いと茶色から黒色に着色され、外観上見栄えが悪い。しかしAg担持量が1μg/cm²以下ならば着色はない。

以上のことからAg担持量は0.05μg/cm²以上1μg/cm²以下がよく、より好ましくは0.1μg/cm²以上1μg/cm²以下がよい。

(実施例26)

150角のSiO₂-Al₂O₃-BaO組成(軟化温度680℃)からなるガラス基材の表面に、TiO₂ゾル水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布後、950℃にて焼成し冷却固化した複合部材に、硝酸銀水溶液を塗布、乾燥し、その後紫外線を含む光を照射して銀イオンを還元しつつ光触媒層に固定し多機能ガラスを得た。

このとき照射ランプにはB L Bランプを用い、数分間照射した。またTiO₂は熱処理の工程でアナターゼからルチルに相転移した。

こうして作製した多機能ガラスについて、TiO₂の膜厚を種々の値に変化させて耐摩耗試験、抗菌性試験および耐汚染性試験を行った。

- 5 耐摩耗試験については今回試験した膜厚2 μm以内の範囲ではいずれも良好な結果を示し、40回の摺動試験においても傷が入ることなく、変化も生じなかった。

抗菌性試験については膜厚0.1 μm以上で++、0.2 μm以上で++ +となる。したがってTiO₂の膜厚は0.1 μm以上がよく、好ましくは0.2 μm以上がよい。

- 10 以上の説明より、熱可塑性基材に光触媒粒子を固定するようにし、特に光触媒層の表層部を構成する光触媒粒子は熱可塑性基材に埋もれないようにしたので、光触媒粒子は実質的にその表面が外部に露出した状態となり、光触媒効果を十分に発揮することができる。また、光触媒粒子のうち光触媒層の下層を構成する粒子はその一部が熱可塑性基材内に埋設されるので、光触媒層の保持力が大幅に向上し、剥離等が生じにくくなる。

- 20 第26図及び第27図は多機能材の断面方向をEPMA（電子線マイクロアナライザー）で観察したときの基本プロファイルの概念図である。これらの図から分るように、外気に触れる表面からしばらく光触媒層2を構成する成分の濃度がほぼ一定の領域が続き（A領域）、その後光触媒層を構成する成分は減少する。また非晶質層（バインダ層）を構成する成分は表面にはないかあっても少なく、内部にいくほど濃度が増加する。そしてある膜厚までくると成分濃度がほぼ一定となる（B領域）。ここでA領域を光触媒層、B領域を非晶質層、その中間のC領域を中間層と定義した。ただし、第26図はあくまで説明の便宜上の概念図であり、実際には第27図に示すように第26図で濃度一定と説明した部分に、製造工程上の理由で生じる濃度の変動を伴うことが多い。この場合には第27図に示すように、一定領域に対応する領域（A'領域、B'領域）の濃度の最小値に達する部分をそれぞれA'領域とC'領域、B'領域とC'領域の境界とみなした。

ここで、光触媒層の厚さとはA領域またはA'領域の厚さのことであり、中間層の厚さとはC領域またはC'領域の厚さのことである。

この中間層の厚さは、光触媒粒子が、軟化する非晶質層内への移動速度と移動可能な時間を制御することにより、変化させることができる。移動速度は、光触媒粒子と非晶質層との比重差、焼成温度、雰囲気圧力等により制御できる。また、移動可能な時間は非晶質材料が軟化する温度での保持時間を変化させることにより変化させることができる。

この中間層の厚さを光触媒層の厚さの1/3以上にするとより密着性を増すことができる。

10 以下に、具体的な実施例について述べる。

(実施例27)

10 cm角のアルミナ基板上に $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na/K}_2\text{O}$ 系の非晶質層をスプレー・コーティング法により形成し乾燥焼成後、平均粒径0.01 μm の TiO_2 ゾル水溶液をスプレー・コーティング法により塗布し、これを850℃で保持時間を変化させ焼成して膜厚0.2 μm 、0.5 μm 、1 μm のアナターゼ型 TiO_2 薄膜を形成した。次いで、このアナターゼ型 TiO_2 薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元(光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10 cm、照射時間30秒)して試料を得た。得られた試料についてEPMAによる断面の元素分析(Ti、Si)による膜厚測定、抗菌性および耐摩耗性を評価した。

25 抗菌性評価については、大腸菌(*Escherichia coli* W3110株)を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した多機能部材の最表面に菌液0.15 ml(1~50000 CFU)を滴下し、ガラス板(100×100)に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯(3500ルクス)を30分間照射後、照射した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10 mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価基準については前記(表1)の場合と同様である。結果を(表18)にまとめて示す。抗菌性についてはすべて+++であった。

耐摩耗性も◎または○と良好な結果を示した。特に中間層の厚さと光触媒層の厚さとの比が1/3以上の試料ではすべて◎となった。

(表18)

5	TiO ₂ 膜厚 (μm)	中間層厚さ (μm)	保持時間 (時)	中間層厚さ/TiO ₂ 膜厚	抗菌性	耐剝離性
	1	0.42	16	0.42	+++	◎
	1	0.33	2	0.33	+++	◎
	1	0.30	1	0.30	+++	○
10	0.5	0.17	2	0.34	+++	◎
	0.5	0.13	1	0.26	+++	○
	0.2	0.08	2	0.40	+++	◎
	0.2	0.05	1	0.25	+++	○
	1	0		0	+++	△

15

(比較例28)

平均粒径0.01 μm のTiO₂ゾルのアンモニア分散液を10 cm角のアルミナ基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを850℃で焼成して膜厚1 μm のアナターゼ型TiO₂薄膜を形成した。次いで、このアナター

20 ゼ型TiO₂薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元(光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10 cm、照射時間30秒)して試料を得た。得られた試料について抗菌性および耐摩耗性を評価した。

その結果、抗菌性については+++と良好であったが、耐摩耗性は△と不充

25 分であった。

以上の説明より、基材表面に非晶質層を介して光触媒層が保持され、光触媒層はその上層部が外気と接するように露出され、かつ光触媒層は粒子同士が互いに結合されている光触媒機能を有する多機能材において、非晶質層と光触媒層はその間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有するよ

うにすることにより、光触媒薄膜と基材との密着性を増加し、耐剥離性を向上させることができた。さらに前記中間層の厚さを光触媒層の厚さの $1/3$ 以上にするとより密着性を増すことができた。

次に光触媒層2を焼結によって形成する場合について述べる。第1図(a)は従来の TiO_2 粒子の焼結前の状態を示す図、(b)は焼結後の状態を示す図であり、第1図(a)に示すように基材1の表面に TiO_2 粒子3を含むゾルを塗布し、膜強度を高めるためこれを熱処理(焼結)すると、第1図(b)に示すようにクラック2aが発生しやすい。

この原因は、ルチル型への相転移が体積収縮(密度が高くなる)を起こす他に、焼結前にあっては TiO_2 粒子101間の間隔は L_0 であったものが、ルチル型で焼結後は相手方への体積拡散により粒子間の間隔は L_1 ($L_1 < L_0$)と短くなり、その結果としてクラックが生じると考えられる。

そこで、焼結にて結合される TiO_2 粒子3のネック部に SnO_2 を凝縮させ、ネック部を太くして TiO_2 粒子3同士の結合を強め、結果として膜強度を高くしている。

以上のような光触媒層2を形成するには、 TiO_2 ゾルに SnO_2 ゾルを混合・攪拌して基板1上に塗布し、所定の温度範囲で熱処理(焼結)する。

尚、 TiO_2 ゾル濃度は4~6wt%程度とし、 NH_3 溶液でpH11に調整し、 TiO_2 粒子の平均1次粒径は $0.01\mu m$ (10nm)とし、 SnO_2 ゾル濃度は約10wt%程度とし、 NH_3 溶液でpH11に調整し、 SnO_2 粒子の平均1次粒径は $0.0035\mu m$ とする。ここで示した平均1次粒径は、XRD(X線回折)の回折線の半値幅から求めた結晶子サイズ(1次粒子)のことである。

ここで、 SnO_2 は TiO_2 よりも蒸気圧が高いため、焼結前にあっては TiO_2 粒子3の間隔は第17図(a)に示すように L_0 であるが、酸化チタン粒子3の正の曲率をもつ表面では蒸気圧が高く、負の曲率をもつ表面、つまり2つの酸化チタン粒子3が当接するネック部の表面は蒸気圧が低くなる。その結果、第17図(b)に示すようにネック部には酸化チタンよりも蒸気圧が高い SnO_2 が入り込み、第17図(c)に示すように凝縮し、気化-凝縮

機構によって焼結が行われる。

そして、気化-凝縮機構によって焼結が行われると、焼結後の TiO_2 粒子の間隔 L_2 は焼結前の間隔 L_0 と略等しいため、クラック等は発生しない。

上記したように、焼結の前後で TiO_2 粒子の間隔を実質的に変化させずに

- 5、しかも光触媒被膜としての光活性(R_{30})を50%以上とするには、図28に示すように SnO_2 の TiO_2 に対する割合(内比)を20~70%にする必要がある。

- 尚、配合割合は、それぞれのゾルに含まれる固形分の重量比を示す。また、光活性の評価は、メチルメルカプタンの分解で行い、光照射30分後の除去率(R_{30})を指標とした。詳細には、11Lのガラス容器内に光触媒被膜を形成した150角タイルを光源(BLB蛍光灯4W)から8cmの距離に配置し、メチルメルカプタンガスを3~5ppmとなるように容器内に注入し、暗時の吸着がないことを確認した後、蛍光灯を点灯し、ガスクロマトグラフィにて経時的に濃度変化を測定した。

- 15 ここで、 $R_{30} = (x_0 - x_{30}) / x_0 \times 100\%$

但し、 x_0 = 初期濃度 [ppm] x_{30} = 30分後の濃度 [ppm]

また、膜強度の評価はプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し評価した。評価の基準◎、○、△、×については前記(表1)と同様である。

- 20 また、第29図は熱処理温度と光活性の関係を示すグラフであり、 TiO_2 ゾルに有機安定剤を添加した場合には、光活性が低下するが、いずれにおいても熱処理温度は300~850℃とする。これは熱処理温度が300℃未満では活性が生じにくく850℃を超えると TiO_2 の構造がアナターゼからルチルに変化するからである。

- 25 以上の説明より、酸化チタン粒子とこの酸化チタンよりも蒸気圧が高い物質とを含むゾルをタイル等に塗布し、所定の温度で焼結することで、気化-凝縮機構による焼結で被膜形成が行われるようにしたので、焼結の前後において酸化チタン粒子の間隔が略等しくクラックが発生しにくい。また、酸化チタン粒子間のネック部には SnO_2 等が凝縮するため、被膜の剥離強度が高

くなる。

特に、 SnO_2 等の添加量(TiO_2 との内比)を20~70%とすることで、膜強度と光活性の双方を満足することができ、また300℃以上850℃以下の範囲で熱処理することで、十分な光活性を得ることができる。

- 5 ところで、ガスクロマトグラフィにて R_{90} を測定する方法では、測定装置が高価で、装置1台についてサンプル1枚しか測定できず効率が悪い。

また、Pt等の金属を TiO_2 に担持させることで光活性が向上することが知られているが、このような構造の光触媒薄膜にあっては金属によるガス吸着の影響のため、正味の光活性がどの程度のものか判断しにくい。

- 10 更に、タイル等を壁面として一旦施工した後に、その表面に形成されている光触媒薄膜の活性をガスクロマトグラフでは測定することはできない。

また、ガスクロマトグラフを用いない光活性の評価方法として、光触媒によって死滅する細菌の照射後の生存率を調べる方法も考えられるが、ガスクロマトグラフ以上に操作が面倒で、また金属を担持した光触媒薄膜にあっては、金属自体の抗菌力によっても細菌が死滅するので、正味の光活性を判定しにくい。そこで、以下のような光触媒薄膜の活性測定方法を適用することも可能である。

- 15 第1の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面にヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液を滴下し、次いで、滴下したハロゲン化アルカリ水溶液に所定時間紫外線を照射し、照射前のハロゲン化アルカリ水溶液のpHと照射後のpHとの差から光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

- 20 第2の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面にヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液にpH指示薬を添加した混合液を滴下し、次いで、滴下した混合液に所定時間紫外線を照射し、混合液の色の变化でもって光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

第3の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面に活性測定フィルムを密着させ、この状態で当該活性測定フィルムに

所定時間紫外線を照射し、活性測定フィルムの色の变化でもって光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

第30図は第1及び第2の活性測定方法を説明した図であり、この基板1表面には TiO_2 を主体とする光触媒層2が形成され、この光触媒のような光触媒薄膜の活性測定方法を適用することも可能である。

第1の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面にヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液を滴下し、次いで、滴下したハロゲン化アルカリ水溶液に所定時間紫外線を照射し、照射前のハロゲン化アルカリ水溶液のpHと照射後のpHとの差から光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

第2の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面にヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液にpH指示薬を添加した混合液を滴下し、次いで、滴下した混合液に所定時間紫外線を照射し、混合液の色の变化でもって光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

第3の方法としては、基板表面に形成した TiO_2 を主体とする光触媒薄膜の表面に活性測定フィルムを密着させ、この状態で当該活性測定フィルムに所定時間紫外線を照射し、活性測定フィルムの色の变化でもって光触媒薄膜の活性の大きさを判断する。

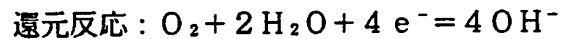
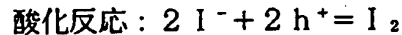
第30図は第1及び第2の活性測定方法を説明した図であり、この基板1表面には TiO_2 を主体とする光触媒層2が形成され、この光触媒層2に光活性があるか否かをチェックするには、光触媒層2の表面にヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液30を滴下し、次いで、滴下したハロゲン化アルカリ水溶液30に紫外線ランプ40によって所定時間紫外線を照射し、照射前のハロゲン化アルカリ水溶液のpHと照射後のpHとの差から光触媒層2の活性の大きさを判断する。

第33図は紫外線照射時間とpHの変化量との関係を示すグラフであり、ハロゲン化アルカリ水溶液30の濃度は 0.1mol/l 、紫外線ランプ4としてはBLB蛍光灯20Wを用い、光触媒層2と紫外線ランプ4との距離は20cm

、照射時間は60分として試験を行った。

この図から分るように、アナターゼ型、金属担持型、ルチル型のいずれのタイプの光触媒層2にあっても、紫外線の照射時間が30分になるまではハロゲン化アルカリ水溶液30のpHが高くなる。

- 5 このように紫外線の照射によってハロゲン化アルカリ水溶液30のpHが高くなるのは以下の酸化反応と還元反応が同時に起こり、還元反応によって OH^- （水酸イオン）が生じるからである。



- 10 したがって、紫外線の照射によってハロゲン化アルカリ水溶液30のpHが高くなれば、その光触媒層2は光活性を有しているといえる。

第34図は R_{30} とpHの変化量との関係を示すグラフである。ここで、 R_{30} は紫外線照射後30分で減少したガス（メチルメルカプタン等）の割合（％）であり、この図から R_{30} とpHの変化量とは正の相関関係があることが

- 15 分る。即ち、pHの変化量は光活性の有無の指標となる。

上記第1の方法にあってはpHの変化量はpHメータ或いはpH測定シート5によって行うが、第2の方法にあってはハロゲン化アルカリ水溶液30にpH指示薬を添加した混合液を光触媒層2表面に滴下し、次いで、滴下した混合液に所定時間紫外線を照射し、混合液の色の变化でもって光触媒層2

- 20 の活性の大きさを判断する。

pH指示薬としては、ハロゲン化アルカリ水溶液30の紫外線照射前のpHが約4.5、紫外線照射後のpHが5.5～6.5であるので、メチルレッドが適当である。

- 25 また、前記した第1の方法及び第2の方法にあっては、光触媒層2表面にハロゲン化アルカリ水溶液30或いはハロゲン化アルカリ水溶液30にpH指示薬を添加した混合液を滴下するが、基板毎に滴下した液体の広がりやまちまちで一定の液厚を確保できず、反応面積が基板毎に異なることがある。

これを解消するのが第31図に示す方法であり、この方法にあっては、ハロゲン化アルカリ水溶液30などを光触媒層2の表面に滴下した後、ガラス

板等の透明板 60 によってハロゲン化アルカリ水溶液 30 を押え付け、一定の厚さにするとともに乾燥するのを防止している。

また、ハロゲン化アルカリ水溶液 30 等の液体は基板 1 の表面が水平であることが条件になるので、既設の壁面等の垂直面や天井面に形成した光触媒

5 薄膜の活性を判定することが困難である。

これを解消するのが第 32 図に示す方法であり、この方法にあつては、基板 1 表面に形成した光触媒層 2 の表面に活性測定フィルム 7 を密着させ、この状態で当該活性測定フィルム 7 に紫外線を照射し、活性測定フィルム 7 の色の変化でもって光触媒層 2 の活性の大きさを判断するようにしている。

10 ここで、活性測定フィルム 70 は有機バインダにヨウ化カリウム或いは塩化カリウム等のハロゲン化アルカリ水溶液及び pH 指示薬を添加した混合液を乾燥してフィルム状に成形することで得られる。

次に、光触媒層 2 の気孔率につき考察する。ここで、気孔率とは、開気孔率のことい、気孔率は 10% 以上 40% 未満、好ましくは 10% 以上 30

15 % 以下とする。

この場合、光触媒粒子の結晶径は $0.1 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.04 \mu\text{m}$ 以下であるようにするとよい。結晶粒径が小さいほど単位体積あたりの反応有効面積が増加するためと考えられるため光触媒層の膜厚は、 $0.1 \mu\text{m}$ 程度でよい。また、光触媒粒子同士を固相焼結させて、ネック部を形成させ

20 ることで、層強度を向上させる場合には結晶径が $0.1 \mu\text{m}$ 以上に増大し、単位体積当たりの反応有効面積が減少するので、膜厚を $0.5 \mu\text{m}$ 以上、好ましくは、 $0.6 \mu\text{m}$ 以上とする。

また、基材表面に形成された光触媒層を構成する光触媒粒子間に、結晶径 $0.01 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.008 \mu\text{m}$ 以下の粒子を添加してもよい

25 。このような粒子が添加されることにより、光触媒粒子間の間隙を埋めることができ、粒子充填率および表面の平滑性を向上させることができ、それにより剪断応力に対する膜強度を向上させることができる。表面の平滑性向上により汚れをつきにくくすることができる。この場合気孔率の減少を招くが、ここで埋設される気孔径は結晶径 $0.01 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは 0.00

8 μm 以下の粒子が入る大きさであり、ガスの大きさ（数Å）と比較して大きいので防臭性に影響を及ぼすことはない。

- ここで結晶径0.01 μm 未満、好ましくは0.008 μm 以下の粒子の種類は、基本的に何でもよいが、光触媒粒子の間隙を埋める他、一部表面を
5 覆うおそれもあるので、光触媒活性を損なわない TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 WO_3 等の酸化物半導体あるいはAg、Cu等の金属が好ましい。また結晶径0.01 μm 未満、好ましくは0.008 μm 以下の粒子の添加方法も基本的にどのような方法でもよい。例えば、水熱処理等によりこのような超微粒子を生成し適当な分散液により分散させたゾ
10 ルをスプレー・コーティング法にて光触媒層上に塗布し、粒成長の生じない程度の低温で熱処理して有機分散剤を蒸発させてもよい。またアルコキシドや有機金属塩を光触媒層上に塗布、熱処理し、希釈剤、有機成分等を蒸発させてもよい。

- また、基材表面に形成された光触媒層の気孔径より小さな金属粒子を固定
15 してもよい。金属粒子が固定されていることにより、電子捕捉効果により光触媒層単独のときと比較して光触媒活性が向上し、防臭性がより良好となる。

ここで金属粒子の種類は電子を捕捉しうる物質であれば何でもよい。例えば、Cu、Ag、Pt等があげられる。

- 20 金属粒子の大きさは平均粒径が光触媒層表面の平均気孔径より小さいことが必要である。また光触媒層表面の平均気孔径は気孔率が10%以上40%未満の試料では電子顕微鏡で観察すると、おおむね光触媒粒子径とほぼ等しいことから光触媒粒子径より小さいことが要請される。好ましくは出発原料の光触媒粒子径より小さい方がよい。光触媒層の出発原料は一般的に0.0
25 5 μm 以下の原料が使用されるので、0.05 μm 以下であるのがよい。

以下に気孔率に関する具体的な実施例を挙げる。

(実施例28)

結晶径0.01 μm の TiO_2 ゾルのアンモニア解膠型懸濁液を15 cm角のタイル基板にスプレー・コーティング法により塗布量を変化させて塗布し

、これを700℃以上900℃以下で焼成して光触媒層を形成した。得られた試料についてアナターゼTiO₂粒子の結晶径、層表面の開気孔率、防臭性、耐摩耗性、耐剥離性を評価した。

防臭性の評価はR₃₀(L)を測定することにより評価した。R₃₀(L)とは5 5は光照射後の除去率のことで、具体的には11リットルのガラス容器内に試料の光触媒薄膜を形成した面を光源(BLB蛍光灯4W)から8cmの距離に配置し、メチルメルカプタンガスを初期濃度3ppmとなるように容器内に注入し、30分間光照射したときの濃度変化を測定することで得られる。

耐摩耗性はプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を10 10比較し、評価した。評価指標は前記と同様であり下記に示す。

◎：40回往復に対して変化なし

○：10回以上40回未満の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO₂膜)が剥離

△：5回以上10回未満の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO₂膜)が剥離

×：5回未満の摺動で傷が入り、光触媒層(TiO₂膜)が剥離

15 耐剥離性試験は、耐摩耗性試験の条件をより厳しくした試験であり、プラスチック消しゴムのかわりにより大きな剪断力の加わる砂消しゴム(LION TYPEWRITER ERASER 502)を用いる。具体的な評価方法は、砂消しゴムで試料表面を均等な力で20回こすり、標準サンプルと傷の入った状態を目視で比較することにより行う。評価基準を下記に示す。

20 ◎：全く変化なし

○：光加減でわずかに変化確認

△：わずかな変化確認

×：一目で変化確認

結果を第35図～第37図に示す。

25 第35図は光触媒薄膜の厚さを0.8μmとしたときの、気孔率と防臭性および耐摩耗性の関係を示している。防臭性は気孔率の増加とともに増大し、10%で50%をこえ、30%では80%以上に達する。逆に耐摩耗性は30%までは◎だが、40%では○、それをこえると△もしくは×となった。以上のことから防臭特性と耐摩耗性を兼ね備えた部材を作製するには光触

媒薄膜の気孔率を10%以上40%未満、好ましくは10%以上30%以下にする必要がある。

第36図は気孔率20~30%の光触媒薄膜を構成する光触媒粒子の結晶径を変化させたときの防臭性の膜厚依存性を示している。結晶径が0.1 μ mでは R_{30} (L)の膜厚依存性がみられ、薄くなると防臭性は低下した。しかし0.04 μ m以下では膜厚依存性が認められず、膜厚0.1 μ mでも良好な防臭特性を示した。以上のことから光触媒粒子の結晶径が0.1 μ m未満、好ましくは0.04 μ m以下であるようにすることにより、光触媒薄膜を膜厚0.1 μ m程度に薄膜化しても良好な防臭特性を確保できるようになることが判明した。

第37図は気孔率20~30%の光触媒薄膜を構成する光触媒粒子の結晶径および結合状態を変化させたときの防臭性および耐剥離性の膜厚依存性を示している。機械的強度の要求値が耐剥離性試験レベルまで上がると、ネック部を有していない試料では△もしくは×となった。また光触媒粒子同士の固相焼結で機械的に十分なネック結合を形成するには光触媒粒子の成長は0.04 μ mでは不十分であり、0.1 μ m程度まで成長することが必要であった。ただし光触媒粒子を0.1 μ m程度まで成長させると、防臭性が膜厚依存性を有するようになり、膜厚が厚いほど防臭性は増加する。具体的には膜厚0.5 μ mで R_{30} (L)が50%をこえ、0.6 μ mで80%以上に達する。以上の結果から光触媒粒子同士を固相焼結させて粒子間にネック部を生成させ、結晶径が0.1 μ m以上になるまで粒成長させると薄膜の強度を充分に向上させることができる。この場合には結晶径が0.1 μ m以上に増大することにより単位体積あたりの反応有効面積が減少するので膜厚を0.5 μ m以上好ましくは0.6 μ m以上にする必要がある。

25 (実施例29)

結晶径0.01 μ mのTiO₂ゾルのアンモニア解膠型懸濁液を15cm角のタイル基板にスプレー・コーティング法により塗布し、これを750℃で焼成して光触媒薄膜を形成した。この段階のTiO₂薄膜の気孔率は45%、TiO₂粒子の結晶径は0.02 μ mであった。さらにその上に結晶径の異な

る SnO_2 ゾルをそれぞれスプレー・コーティング法により塗布し、 110°C で乾燥して試料を得た。得られた試料について防臭性、耐摩耗性を評価した。

結果を第38図に示す。防臭性に関しては SnO_2 ゾルの結晶径を $0.0035\mu\text{m}$ から $0.01\mu\text{m}$ まで変化させてもほとんど変化なく、良好な結果を示した。それに対し耐摩耗性は30重量%以上添加したときの効果が SnO_2 ゾルの結晶径によって異なった。すなわち $0.008\mu\text{m}$ 以下の粒子を添加した場合は◎または○へと向上するが、 $0.01\mu\text{m}$ では添加効果は認められなかった。

- 10 以上のことから光触媒粒子間に結晶径 $0.01\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.008\mu\text{m}$ 以下の粒子が添加されることにより耐摩耗性が向上することが判明した。

(実施例30)

- 結晶径 $0.01\mu\text{m}$ の TiO_2 ゾルのアンモニア解膠型懸濁液を15cm角
15 のタイル基板にスプレー・コーティング法により塗布量を変化させて塗布し、これを 850°C で焼成して膜厚 $0.2\mu\text{m}$ の光触媒薄膜を形成した。次いでこの光触媒薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間10秒）して試料を得た。このとき担持された銅の量は $2\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 、その粒径は数nm~10nmであった。また光触媒粒子の結晶
20 径は $0.1\mu\text{m}$ であった。得られた試料について防臭性、耐摩耗性を評価した。

- その結果 $R_{30}(L)$ は89%、耐摩耗性は◎であった。したがって第36図と比較すると銅を担持したことにより $R_{30}(L)$ が18%から89%へと
25 飛躍的に向上した。

以上の説明より、基材表面に気孔率が10%以上40%未満、好ましくは10%以上30%以下である光触媒薄膜が形成されているようにしたことにより、防臭特性と耐摩耗性を兼ね備えた部材を提供することができる。

次に、光触媒層に生成された間隙に当該間隙よりも小さな粒子を充填する

実施例について述べる。本実施例でいう間隙とは離間した粒子間の隙間及びネック部の凹部の双方をさす。

- 尚、光触媒層は、緻密な方が膜強度、汚れのつきにくさの点で、優れているものの、一般に光触媒層を形成させる温度が、高くなり、基材の材質が限定されるので、後工程でこの間隙に粒子を充填する本願によると間隙粒子添加前の光触媒層の気孔率は、10%以上あってもよい。また、10%以上の気孔率の膜は防臭性に優れているので、充填量を調整することで、防汚性、防臭性の両面に優れた多機能材を提供できる。

- 間隙に充填される間隙よりも小さな粒子は、無機結晶質の素材からなることが好ましく、より好ましくは光触媒活性を有することから TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 、 SrTiO_3 、 Fe_2O_3 、 Bi_2O_3 、 WO_3 の酸化物半導体がよい。

- 間隙よりも小さな粒子の大きさは、基本的には生成する気孔径の平均値より小さければよい。間隙の減少及び光触媒機能を有する粒子表面に付着する粒子を減少させることによる表面平滑性の向上および表面欠陥の減少により、汚れのつきにくさと膜強度の向上を図れる点で、具体的には、 $0.01\mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.008\mu\text{m}$ 以下の小さな粒子が良い。ただし、 TiO_2 薄膜がアナターゼで、 850°C 以下で熱処理して基材上に固定した場合には、電子顕微鏡で観察すると、おおむね平均気孔径と TiO 粒子径が等しいことから TiO 粒子径より小さければよい。光触媒活性を有する TiO_2 薄膜の出発原料は一般的に $0.05\mu\text{m}$ 以下の原料が使用されるので、 $0.05\mu\text{m}$ 以下であるのがよい。

ここで、間隙に粒子を充填した光触媒機能を有する層の表面の気孔率が20%未満であるようすることで、より汚れがつきにくくなる。更に、その開気孔の最大幅は、 $0.04\mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

- ここで、気孔率とは、基材表面の開気孔率をいい、開気孔の最大幅とは、基材表面を構成する光触媒機能を有する粒子のうちの隣接した2つの粒子間の隙間の距離の最大値（平均値 $+3\times$ 標準偏差）のことである。

尚、上記間隙に粒子を充填する前の光触媒機能を有する層の気孔率を10%近傍のものを利用すると気孔率は10%未満に減少するが、ここで埋設さ

れる気孔径は結晶径0.01 μm 未満の粒子が入る大きさであり、ガスの大きさ(数Å)と比較して大きいので、防臭性に影響を及ぼすことはなく、予め作製された気孔率10%以上の TiO_2 薄膜と同等の防臭特性を保持することができる。

- 5 また、形成された光触媒機能を有する層を主として結晶質の光触媒粒子とすることで、ミズあかが、ガラスの付着するよう強固な付着形態で汚れが付着しなくなると共にたとえ付着しても比較的容易にふき取れるようになる。また、水回りに利用した際は、藻が生えにくくなるといった効果がある。

ここで、結晶質の光触媒粒子とは、部材から剥がした光触媒粒子を50k
10 V-300mAの条件で粉末X線回折したときに結晶の最大ピーク(例えば、 TiO_2 粒子において、アナターゼでは $2\theta = 25.3^\circ$ 、ルチルでは $2\theta = 27.4^\circ$)が検出される程度に結晶化した光触媒粒子のことである。

上記間隙に粒子を充填する方法としては、金属アルコキシド、有機金属塩、硫酸塩等を用いて、塗布、乾燥、熱処理を行うことにより形成する。例え
15 ば、金属アルコキシドを用いる工程は、金属アルコキシドを適当な希釈剤及び塩酸と混合した溶液を光触媒層の最表面に塗布後乾燥熱処理して行う。ここで適当な希釈剤とはエタノール、プロパノール、メタノール等のアルコール類が好ましいがそれに限定されるものではない。ただし水はできる限り含まないほうがよい。水が含まれると金属アルコキシドの加水分解が爆発的に
20 促進され、クラック発生の一因をなすからである。また塩酸を添加するのは、乾燥時や熱処理時にクラックが入るのを防ぐためである。金属アルコキシドの塗布方法は通常はフロー・コーティングで行うが、それに限定されるものではない。フロー・コーティングは、乾燥空気中で行うのが好ましい。通常の空気(大気)でコーティングすると、空気中の水分で加水分解が促進さ
25 れて、膜厚の制御が困難になる。コーティングは1回の塗布でもよいし、数回の塗布でもよい。それは塗布前の光触媒層の充填性により決定する。その後乾燥空気中で数分放置すると、光触媒層の間隙に粒子が充填された膜が形成される。

ここで、充填粒子を塗布する前の層と充填粒子を同じ素材にしておくと、

熱膨張率が同じこともあり、機械的強度に優れた膜を形成できる点で望ましい。

尚、具体例として、Tiアルコキシドを用いたものについて更に説明を加える。Tiアルコキシドをさらに光触媒層表面に塗布し、乾燥熱処理する工程において、1回当りのTiアルコキシド塗布量は、 TiO_2 に換算して $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であるようにした。量が少なすぎると塗布回数を増加させねばならないので能率的でなく、逆に量が多すぎると1回の塗布当りの膜厚が厚くなりすぎて乾燥時や熱処理時にクラックが入るからである。

10 上記乾燥熱処理する工程において、熱処理温度は 400°C 以上 800°C 以下であるようにした。 400°C 未満では無定形 TiO_2 がアナターゼ型 TiO_2 に結晶化せず、 800°C 以上では急激な粒成長が生じ、光活性が低下するからである。

また、塗布液中のTiアルコキシドに対する塩酸量は1重量%以上10重量%以下であるようにした。1重量%未満ではクラック防止効果が充分でなく、10重量%をこえると塩酸は通常36%水溶液なので水分が多量に入り加水分解が促進されすぎてクラックが生成するからである。塩酸の量が多いときは希釈剤も多いほうがよい。希釈剤は加水分解を抑制するからである。その比は塩酸（水分除く）：希釈剤が1：100～1：1000程度がよい。

20 。

更に、光触媒機能を有する層が形成され、その層の表面に生成した間隙にその間隙よりも小さな粒子が充填された層のさらにその上にCu、Ag、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Ptのうちの少なくとも1種の金属が固定されているようにしてもよい。このような構成にすることにより、光触媒機能を有する層の吸着性の高いサイトを前記金属が予め占有するので、この部分に塵芥成分中のアルカリ金属、カルシウム等が付着して光触媒活性を失うことはない。したがって光触媒による抗菌作用が損なわれにくく、菌類の付着による汚れも防止できる。さらに上記金属として、Ag、Cu、Znを用いれば、これらの金属自体が抗菌性を有するのでより菌類の付着による汚れを

25

有効に防止できる。さらにこれら金属の電子捕捉効果により光触媒層の光活性が向上する。

固定される金属の大きさは、光触媒層の吸着性の高いサイトを予め占有しうる程度に大きく、かつ高い活性を維持する程度に小さい方がよい。この観

5 点から数nm～10nm程度が好ましい。

ここで上記した金属を固定する方法としては、光還元法、熱処理法、スパッタ法、CVD法等が利用できるが、大規模な設備を要せず比較的簡便な方法で且つ強固に固定できる点で、光還元法が望ましい。光還元を用いる工程は、Ag、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Ptのうちの少なくとも

10 1種の金属イオンを含む水溶液を塗布し、紫外線を含む光を照射して行う。

Ag、Cu、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Ptのうちの少なくとも1種の金属イオンを含む水溶液には、酢酸銅、硝酸銀、炭酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ニッケル、硝酸亜鉛、塩化コバルト、塩化第一鉄、塩化第二鉄などがあげられる。これら金属塩

15 水溶液の塗布方法は基本的にどのような方法でもよいが、スプレー・コーティング法またはディップ・コーティング法が簡便である。その両者を比較すると、使用する溶液の量が少なくすむこと、均一に塗布できること、膜厚を制御しやすいこと、裏面に付けたくないときにそれが可能であることなどの理由によりスプレー・コーティング法がより好ましい。紫外線を含む光を
20 照射する光源は、紫外線を含む光を照射しうるものであればよく、具体的には紫外線ランプ、BLBランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯のいずれでもよい。紫外線を含む光の照射方法は、照射面に垂直に光があたるように試料を配置するのが好ましい。照射効率が最も優れるからである。照射時間は10秒～10分程度が好ましい。照射時間が短すぎると光触媒層の吸着性
25 の高いサイトに十分に上記金属種が付着しないので塵芥成分中のアルカリ金属、カルシウム等が付着して光触媒活性を失う原因となり、時間が長すぎると上記金属種が付着しすぎて光触媒層に十分に光が到達しにくくなり光触媒活性が低下するためである。試料の光源からの距離は1cm～30cmが好ましい。距離が短すぎると試料面全体にほぼ均一な照度で光が照射されず上

記金属種の付着にばらつきが生じやすくなり、距離が長すぎると照射される光の照度が距離の二乗に反比例して小さくなるので、金属種を強固に付着することが困難になる。

- 以下に光触媒層に生成された間隙に当該間隙よりも小さな粒子を充填する
- 5 ものの具体的な実施例を挙げる。

(実施例 31)

- 結晶径 0.01 μm の TiO_2 ゼルのアンモニア解膠型懸濁液を 15 cm 角のタイル基板にスプレー・コーティング法により塗布し、これを 750°C で焼成してアナターゼ型 TiO_2 薄膜を形成した。この段階の TiO_2 薄膜の気孔率は 45%、 TiO_2 粒子の結晶径は 0.02 μm であった。次にその上に結晶径の異なる SnO_2 ゼルをそれぞれスプレー・コーティング法により塗布し、110°C で乾燥して試料を得た。得られた試料について防臭性、耐摩耗性、汚れのつきにくさについて評価した。
- 10

防臭性の評価は $R_{30}(\text{L})$ を測定することにより評価した。

- 15 耐摩耗性はプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し、評価した。評価指標を下記に示す。

◎：40 回往復に対して変化なし

○：10 回以上 40 回未満の摺動で傷が入り、 TiO_2 層が剥離

△：5 回以上 10 回未満の摺動で傷が入り、 TiO_2 層が剥離

- 20 ×：5 回未満の摺動で傷が入り、 TiO_2 層が剥離

汚れのつきにくさの評価は、基材表面に黒色の太いマジックインクで線を引き、乾燥後エタノールでインクを拭き取った後の汚れ具合で評価した。評価指標を示す。

◎：完全に跡が消える。

- 25 ○：かすかに跡が残る。

△：灰青色の跡が残る。

×：黒色の跡が残る。

結果を第 39 図～第 46 図に示す。

第 39 図は SnO_2 の添加量に対する汚れのつきにくさを示す。ここで Sn

O₂の添加量はTiO₂とSnO₂の量の重量和に対するSnO₂重量の割合で表している。30%以上のSnO₂添加では汚れは飛躍的につきにくくなっている。この理由は下記3点であると解する。第一にSnO₂を30%以上添加したことにより気孔率が20%未満と減少したためである(第40図)。第二にSnO₂の添加により気孔径の大きな気孔が減少したためである。第41図はSnO₂添加量に対する開気孔の最大幅を示しているが、SnO₂の添加量が30%以上では0.04 μmとかなり小さくなっている。第三にSnO₂の添加により表面粗度が向上したことも影響していると解する。

第42図はSnO₂の添加量に対する防臭特性および耐摩耗性を示す。

- 10 防臭性に関してはSnO₂ゾルの結晶径を0.0035 μmから0.01 μmまで変化させてもほとんど変化なく、良好な結果を示した。またSnO₂の量に対しては50%以下ではR₃₀が80%以上と良好な結果を示した。第39図のSnO₂の添加量と気孔率との関係と比較すると、SnO₂の添加量40%以上50%以下では気孔率10%未満だが、防臭性が良好となっている。
- 15 この傾向は間隙を埋める粒子を添加しない場合の気孔率と防臭性との関係(第35図)とは異なった結果となっている。その理由は次のように考えられる。即ちこの場合気孔率は10%未満に減少するが、第41図よりなお0.02 μm程度の気孔が残留しており、また間隙を埋める粒子の結晶径も0.0035 μmとガスの大きさ(数Å)と比較して大きいので、粒成長なしの本条件ではガスの通路が閉鎖されるような現象は生じないからである。
- 20

耐摩耗性に関してはSnO₂の添加量30%以上のときの効果がSnO₂ゾルの結晶径によって異なった。すなわち0.008 μm以下の粒子を添加した場合は◎または○へと向上するが、0.01 μmでは添加効果は認められなかった。

- 25 以上本実験より以下のことがわかった。

(1) 基材にTiO₂膜を形成し、その薄膜の表面に生成した間隙に、その間隙より小さな粒子(SnO₂ゾル)を添加すると、汚れがつきにくくなる。

(2) SnO₂の添加量がTiO₂とSnO₂の総重量に対して30重量%以上であれば、汚れがつきにくく、耐摩耗性も向上する。

(3) SnO_2 の添加量が TiO_2 と SnO_2 の総重量に対して50重量%以下であれば、防臭性は良好なまま維持できる。

(4) 気孔率を20%未満、開気孔の最大幅を $0.04\mu\text{m}$ 以下にすれば汚れがつきにくくなる。

5 (実施例32)

小便器のサナの光の当たらない側面部分にアナターゼ型 TiO_2 膜を形成したものを設置し、2週間実地試験を行い、通常のアナターゼ型 TiO_2 膜を形成しないものと比較した。その結果、両者ともに菌類と尿石に起因する黄色い染みが付着した。しかしながら通常の便器のサナではこする程度では染みが
10 落ちないのに対し、側面部分にアナターゼ型 TiO_2 膜を形成したものではこすると染みの黄色がほとんど目立たなくなった。

サナ側面部には光が照射されていないことからこの結果はアナターゼ型 TiO_2 膜の光触媒効果ではなく、むしろ染みが強固に付着しにくい結晶質のアナターゼ型 TiO_2 膜を表面に形成したためと解される。

15 (実施例33)

15 cm角の陶器質タイルの表面に $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Na/K}_2\text{O}$ フリットを塗布し、次いでその表面に結晶径 $0.01\mu\text{m}$ の TiO_2 ゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により塗布し、 750°C で2時間焼成して、 TiO_2 薄膜の膜厚で $0.2\mu\text{m}$ 、 $0.4\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ の3
20 種類を作製した。この段階の TiO_2 薄膜の気孔率は45%、 TiO_2 粒子の結晶径は $0.02\mu\text{m}$ であった。冷却した上記試料にさらにチタネートテトラエトキシドと36%塩酸とエタノールとの10:1:400(重量比)混合液を乾燥空気をキャリアーとしてフロー・コーティング法で塗布し乾燥した。
25 塗布量は TiO_2 で $40\sim 50\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。その後 500°C で10分間焼成した。このTiアルコキシド塗布工程を1~5回繰り返した。得られた試料について防臭性、抗菌性、耐摩耗性、汚れのつきにくさについて評価した。

抗菌性については、大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株)を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した多機能材の最

表面に菌液0.15ml (1~50000CFU)を滴下し、ガラス板(100×100)に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯(3500ルクス)を30分間照射後、照射した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標である+++、++、+、-については前記と同様である。

上記いずれの条件においても、防臭性はR₃₀(L)で80%以上、抗菌性は+++であった。

汚れのつきにくさ(第44図)および耐摩耗性(第45図)についてはTiアルコキシド塗布回数とTiO₂膜厚に依存した。Tiアルコキシド塗布回数を多くすれば汚れのつきにくさおよび耐摩耗性は向上した。またTiO₂膜厚が薄いほど少ないTiアルコキシド塗布回数で汚れのつきにくさおよび耐摩耗性は向上した。以上のことの理由の1つとしてTiアルコキシド塗布によるTiO₂層表面の気孔率の減少が考えられる。第46図にTiO₂層表面の気孔率とTiアルコキシド塗布回数およびTiO₂膜厚との関係を示す。TiO₂層表面の気孔率は、Tiアルコキシド塗布回数を多くするほど減少し、かつまたTiO₂膜厚が薄いほど同じTiアルコキシド塗布回数では減少しており、この関係はTiアルコキシド塗布回数およびTiO₂膜厚と汚れのつきにくさおよび耐摩耗性との関係とよく対応している。特に汚れのつきにくさにおいては、実施例31の場合と同様に気孔率20%未満ではいずれも◎となった。

(実施例34)

15cm角の陶器質タイルの表面にSiO₂-Al₂O₃-Na/K₂Oフリットを塗布し、次いでその表面に結晶径0.01μmのTiO₂ゾルのアンモニア解膠型懸濁液をスプレー・コーティング法により塗布し、750℃で2時間焼成した。この段階のTiO₂薄膜の膜厚0.4μm、気孔率は45%、TiO₂粒子の結晶径は0.02μmであった。冷却した上記試料にさらにチタネートテトラエトキシドと36%塩酸とエタノールとの10:1:400(重量比)混合液を乾燥空気をキャリアーとしてフロー・コーティング法で塗布し乾燥した。塗布量はTiO₂で40~50μg/cm²とした。その後5

00℃で10分間焼成した。このTiアルコキシド塗布工程を3回繰り返した。その後さらに試料上に1重量%の硝酸銀水溶液を塗布し、光還元（光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間30秒）して試料を得た。ここで試料表面に担持された銀の量は0.7μg/cm²、銀の粒径は平均40nm程度であった。得られた試料について抗菌性および長期使用後の抗菌性について測定した。

長期使用後の抗菌性については、以下のように試験した。まず得られた試料の表面をエタノール等でよく洗浄し、50℃で乾燥させた。次に滅菌したビーカーに公衆浴場で採取した浴槽水を入れ、その中に試料を浸漬させ1か月放置した。その後試料を取り出しエタノール等で洗浄後、多機能材の最表面を70%エタノールで滅菌した。次いで大腸菌 (*Escherichia coli* W3110株) の菌液0.15ml (1~50000CFU) をガラス板 (100×100) に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯 (3500ルクス) を30分間照射後、照射した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価指標は実施例3の抗菌性試験と同様である。

比較のため実施例33で用いた試料についても試験した。

その結果、初期の抗菌性については本実施例で作製した試料も、実施例33で作製した試料もともに+++となったが、1か月後の抗菌性には両者の間に差を生じた。すなわち実施例33で作製した試料では抗菌性は+に悪化した。これはTiO₂層表面の吸着性の高いサイトを銀が占有することにより、使用中に吸着性の高いサイトに塵芥等が付着するのを妨げるためと解される。

以上の説明より、基材表面に光触媒機能を有する層を形成し、その層の表面に生成した間隙にその間隙よりも小さな粒子を充填したので、従来の光触媒薄膜よりも表面に存在する間隙の量および大きさが小さくなり、かつ表面平滑性が良好になるので、防臭性、抗菌性を維持しつつ膜強度を向上し、かつ汚れ成分を構成する高分子、塵芥、菌類等が付着しにくくすることができる。

- 次に、ソーダガラスなどの融点の低い素材を基材として利用する場合について述べる。即ち、低融点基材表面に光触媒薄膜を形成する場合には、この光触媒薄膜形成温度ですでに基材の軟化が始まり、形成された光触媒薄膜が、基材中に埋没してしまい、そのため光が光触媒層に届かず光触媒機能を発揮できないといった不具合を生じてしまう。

そこで、このような場合には、 SiO_2 コート等の基材より融点の高い層を介して基材に光触媒粒子を固定する。具体的実施例を以下に述べる。

(実施例 35)

- ソーダガラスに酸化チタン・コーティングを行う前に、ソーダガラス表面にシリカ・コーティングを施した。

10 cm角のソーダガラス表面へのシリカ・コーティングは以下の方法で行った。まず、テトラエトキシシラン、36%塩酸、純水、エタノールを6:2:6:86 (重量比) で混合する。このときに発熱するので、1時間ほど放置する。これをソーダガラスにフローコーティングした。

- 次に、コーティング溶液を作製する。コーティング溶液はチタネートテトラエトキシドとエタノールを1:9 (重量比) で混合したものに、さらに36%塩酸をチタネートテトラエトキシドに対し10重量%添加して作製した。ここで添加する36%塩酸の量はチタネートテトラエトキシドに対し1重量%以上30重量%以下、好ましくは5重量%以上20重量%以下がよい。
- 適量の塩酸の添加により、後工程の乾燥、焼成時にクラックが入るのを防止することができる。すなわち塩酸の量が少なすぎるとクラック防止が十分に達成できず、塩酸の量が多すぎると、塩酸試薬に含まれる水の量の増加によりチタネートテトラエトキシドの加水分解が加速され、均質な塗膜が困難になる。
- 次に、乾燥空気中でこの溶液をソーダガラス基材表面にフローコーティングする。ここで乾燥空気とは全く水分を含まない空気という意味ではなく、通常の空気と比較して水分が少ない空気をさす。このとき乾燥処理を施さない通常の空気中でコーティングすると、空気中の水分でチタネートテトラエトキシドの加水分解が加速されて1回の塗膜量が多くなりすぎて後工程の乾

燥、焼成時にクラックが入りやすくなる。また加水分解が加速されることにより塗膜量の制御が困難となる。クラック防止のためには酸化チタンの1回の担持量は $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。今回は酸化チタンの1回の担持量は $45\mu\text{g}/\text{cm}^2$ とした。

- 5 その後乾燥空气中で1～10分乾燥処理することにより酸化チタン膜が形成される。ここまでの工程で酸化チタンが得られるのは以下に示す原理による。ここで出発原料はチタンアルコキシドの一種であるチタネートテトラエトキシドである（他のチタンアルコキシドを用いても原理的には同様のことが生じる）。このチタネートテトラエトキシドが主としてフローコーティング
- 10 グ時に乾燥空气中の水と加水分解反応してチタン水酸化物を生成する。さらに乾燥時に脱水縮合反応を生じ、基材上に無定形酸化チタンが生成する。このとき生成する酸化チタン粒子は3～150nm程度で高純度である。そのためこの酸化チタンは他の製法で得られた酸化チタンと比較して低温で焼結する特徴がある。
- 15 上記方法により得られた複合部材をさらに300℃～500℃で焼成して多機能材を得た。必要があればチタネートテトラエトキシドの塗膜から焼成までの工程を繰り返して酸化チタンを厚塗りした。
- このようにして得られた試料について防臭特性、耐摩耗特性、抗菌特性について評価を行った。その結果を（表19）に示す。

20 （表19）

焼成温度(℃)	耐摩耗性	R30 (L)	R30 (D)	抗菌性(L)	抗菌性(D)
300	◎	0%	0%	—	—
400	◎	60%	0%	+	—
500	◎	60%	3%	+	—

防臭特性については、メチルメルカプタン初期濃度が2ppmに調整された直径26cm×高さ21cmの円筒形容器中に試料を設置し、4WのBL

B 蛍光灯を試料から 8 cm 離して光を照射した場合の 30 分後のメチルメルカプタン除去率 ($R_{30}(L)$)、および光を遮蔽した場合の 30 分後のメチルメルカプタン除去率 ($R_{30}(D)$) を測定することにより評価した。

耐摩耗特性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外
5 観の変化を比較し、評価した。そのときの評価指標◎、○、△、×は前記と同様である。

抗菌特性については、大腸菌 (*Escherichia coli* W3
110 株) を用いて試験した。予め 70% エタノールで殺菌した多機能材の
最表面に菌液 0.15 ml (1~50000 CFU) を滴下し、ガラス板 (
10 100×100) に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯 (5
200 ルクス) を 30 分間照射後、照射した試料と遮光条件下に維持した試
料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水 10 ml に回収し、菌の生存率を
求め、評価の指標とした。評価指標+++、++、+、- は前記と同様であ
る。

15 焼成温度 300℃では摺動試験では◎と良好な結果を示すが、 $R_{30}(L)$
は 0% であった。これは無定形酸化チタンからアナターゼに結晶化してい
ないことによると考えられる。

合成実験で X 線的にアナターゼが確認しうるようになる 400℃では、摺
動試験も◎と良好な結果を示すが、 $R_{30}(L)$ も 60% 程度まで向上した。

20 また抗菌性も+となった。また、500℃でも同様に摺動試験も◎と良好な
結果を示すが、 $R_{30}(L)$ も 60% 程度まで向上している。

さらに温度を増加させた場合は 550℃で基材のソーダガラスの変形が生
じ、多機能材は製造できなかった。

(実施例 36)

25 実施例 35 で得られた試料の光触媒特性をさらに向上させるために金属粒
子を担持した。光触媒は酸化反応と同時に還元反応も行っている。もし還元
反応が進まないと、電子が消費されず粒子が帯電し、酸化反応も進まなくな
る。実施例 1 で $R_{30}(L)$ が 60% に止まったのはこのことが原因している
と思われる。これを防ぐには、酸化チタン粒子に金属粒子を担持させて、電

子を逃がして帯電を防げばよい。

金属粒子の担持は以下の方法により行った。金属塩の溶液を光触媒にフ
ローコーティングし、B L B 蛍光灯 20 W を距離 20 c m で 1 分照射した。金
属塩溶液には、銅担持の場合は酢酸銅の 1 w t % エタノール溶液を、銀の場
5 合には硝酸銀の 1 w t % エタノール／水 = 1 / 1 混合溶液を用いた。照射後
は、洗浄して乾燥した。ここで金属塩水溶液を用いずにエタノールを含む溶
液を用いたのは、試料に対する金属塩溶液のぬれ性がよいことによる。

こうして得られた試料について防臭特性、耐摩耗特性、抗菌性について評
価を行った。その結果を（表 20）に示す。尚、焼成温度は 500℃で得ら
10 れた試料のみを用いた。

（表 20）

焼成温度(℃)	耐摩耗性	R30 (L)	R30 (D)	抗菌性(L)	抗菌性(D)
500	◎	98 %	98 %	+++	++

摺動試験は◎と良好な結果を示した。また R₃₀ (L) は 98 % と飛躍的に
向上した。抗菌性も+++となった。

（比較例 37）実施例 35 において、シリカコーティングを施さない以外は
20 同様にした。即ち、10 c m 角のソーダガラスに酸化チタン・コーティング
を行った。その結果を（表 21）に示す。

（表 21）

焼成温度(℃)	耐摩耗性	R30 (L)	R30 (D)	抗菌性(L)	抗菌性(D)
300	◎	0 %	0 %	—	—
400	◎	0 %	0 %	—	—
500	◎	0 %	0 %	—	—

(表21) から、300℃、400℃、500℃共に摺動試験では◎と良好な結果を示すが、R₃₀(L)はチタネートテトラエトキシドの塗膜から焼成までの工程を10回繰り返しても0%であった。また抗菌性はいずれもーであった。

- 5 300℃でR₃₀(L)が悪いのは、酸化チタンがいまだ無定形酸化チタンからアナターゼに結晶化していないためと考えられる。

一方、400℃、500℃ではすでに無定形酸化チタンからアナターゼに結晶化しており、上記理由ではR₃₀(L)が悪いことを説明できない。この原因は基材のソーダガラスが軟化したために酸化チタン膜がガラス中に埋没

- 10 したためと考えられる

以上の説明より、比較的低融点の基材であっても、光触媒層との間に高融点の層を介すことで、防臭性、抗菌性を有する多機能材を製造可能となった。

- 次に、耐熱性に劣るプラスチック等の表面に光触媒効果をもたせるために
15 好適する実施例について述べる。

基材の材質は、耐熱性に劣るプラスチックに限らず、陶磁器、セラミック、金属、ガラス、あるいはその複合物等基本的に何でもよい。

- 基材の形状もどのようなものでもよく、球状物、円柱物、円筒物やタイル、壁材、床材等の板状物などの単純形状のものでも、衛生陶器、洗面台、浴
20 槽、流し台、便座シートなどの複雑形状のものでも構わない。更に、基材表面は多孔質でも緻密質でもよい。

- バインダの種類も、無機ガラス質、熱可塑性樹脂、半田等の熱可塑性材料でも、フッ素樹脂、シロキサン樹脂、シリコン樹脂等の熱硬化性材料でもよい。ただし後工程で紫外線を含む光を照射することから光耐蝕性材料である
25 ことが好ましい。また、300℃以下の熱処理しかできない場合に本願の有用性が特に高いことから、熱可塑性材料では300℃以下で軟化しうる材料で、熱硬化性材料では300℃以下で硬化しうる材料であることが好ましい。これらの条件を満たす材料としては、熱可塑性材料ではホウ酸系ガラス質、半田、アクリル樹脂等、熱硬化性材料ではフッ素樹脂、シロキサン樹脂、

シリコン樹脂等が挙げられる。

これらのバインダ層を基材上に塗布する方法としては、熱可塑性材料を用いた場合には、スプレー・コーティング法、ロール・コーティング法、ディップ・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外
5の方法を用いてもよい。またバインダー成分は必ずしも部材完成時のバインダー組成と一致している必要はない。例えばバインダが無機ガラス質からなる場合は、その塗布物は、粒状、フリット状、塊状、粉末等の無機ガラス質組成物の懸濁液でもよいし、構成金属成分を含む塩の混合液でもよい。バインダが樹脂の場合も、その組成の樹脂の溶液を用いてもよいしそれ以外の方法
10法でもよい。

バインダ層の上に光触媒粒子を塗布する前に、塗布したバインダ層を乾燥し、水分等を蒸発させてもよい。この際の乾燥方法は、室温放置による方法、基材とともに加熱する方法等がある。

また、バインダ層の上に光触媒粒子を塗布する前に、塗布したバインダ層
15を基材の軟化温度より低く、バインダ層が部材完成時のバインダ組成に変化し、なおかつ軟化する温度で熱処理してもよい。この方法によれば、バインダ層の上に光触媒粒子を形成する時に予めバインダ層がより平滑になるので、塗布する光触媒粒子が少量でも十分な効果を発揮できるようになる。

熱硬化材料を用いた場合には、バインダを硬化剤と混合して基材に塗布する
20方法は、例えば熱硬化性樹脂に希釈剤を添加し、次いで硬化剤を添加して得た混合液を基材表面に塗布することにより行う。

増粘粘性は105 poise以上1075 poise未満にすることが望ましい。105 poise以上の高粘性値にしてから光触媒粒子を塗布することにより、光触媒粒子がバインダ層中に完全に埋没してしまわない状態で
25の埋設が可能となり、また1075 poise未満にすることにより、光触媒粒子層の少なくとも最下層部はその一部がバインダ下層に埋設されうようになるからである。

上記光触媒粒子をバインダ層表面に、塗布する方法は、基本的に出発原料に適当な処理を施したものをバインダ層上に塗布することにより行う。

- 出発原料としては、光触媒組成物質のゾル懸濁液が望ましいが、その他光触媒組成の微粒子の懸濁液等も使用できる。いずれの場合においても均一な塗膜をするためには、分散剤等の表面処理剤を添加し懸濁液中の光触媒組成物が凝集しないようにする必要がある。バインダ層上への塗布は、スプレー
- 5 ・コーティング法、ロール・コーティング法、ディップ・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法を用いてもよい。

- 光触媒層のバインダ層への埋設厚さは、光触媒層の厚さの $1/4$ 以上埋設されていることが、基材との結合強度上好ましい。ここで光触媒層の厚さとは、EPMA等による断面方向の光触媒粒子を構成する成分元素分析により
- 10 求め、光触媒粒子を構成する成分元素量がほぼ一定である上層部と光触媒粒子を構成する成分元素量が減少し始める深さからバインダを構成する成分元素量が一定になり始める深さの間にある埋設部からなる。

- 光触媒に付着する表面処理剤は、主として光触媒粒子の出発原料のゾルを分散するために添加される成分からなる。具体的には、ペンタエリトリット
- 15 、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、トリメチロールアミン、シリコン樹脂、アルキルクロロシランなどが挙げられる。

- 390nm以下の波長の光を 1.7 mW/cm^2 以上含む光の光源としてはBLB蛍光灯、紫外線ランプ、殺菌灯、キセノンランプ、水銀灯などが挙げられる。390nm以下の波長の光を 1.7 mW/cm^2 以上含まなければ
- 20 ならない理由は、シリコン樹脂等の分散剤成分はある程度の光耐蝕性を有するため、この程度の紫外線強度がなければ分解しないためである。この際、紫外線波長は短いほど分散剤の分解は速いが、バインダの種類によってはバインダも分解するおそれがあり、かつ人体にも有害である。このことから250nm以上であるほうがよい。また照度も 3 mW/cm^2 程度までは照
- 25 度の増加とともに分解速度が速まるが、それ以上では照度を増加させても分解速度向上にはあまり寄与しないので、 3 mW/cm^2 以下で充分である。

以上の工程を第47図に模式的に示す。基材1上にバインダ層6を介して光触媒層2が、バインダ層6に下層の一部を埋設して形成されている。6aは、光触媒活性を障害する表面処理剤などからなる層である。UVは、39

0 nm以下の波長の光を1. 7 mW/cm²以上含む光を示す。

次に、基材表面に、主として光触媒粒子3と熱硬化性樹脂6からなる層を形成して、同様に紫外線を照射し、光触媒層を露出させたものについて、説明する。(第48図参照)この方法でも熱硬化性樹脂により、光触媒粒子3
5 は基材に強固に固定され、かつ390 nm以下の波長の光を1. 7 mW/cm²以上含む光を照射することにより、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、表面処理剤および光源方向にある熱硬化性樹脂が優先的に分解、気化され、光触媒粒子を外気に露出させるので、十分な光触媒活性を得ることができる。

10 また、主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層の形成方法は、例えばよく分散された光触媒ゾル懸濁液に熱硬化性樹脂、希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を基材表面に塗布し、熱処理して形成する。

ここで光触媒ゾル懸濁液中のゾルは結晶径0. 05 μm以下、より好ましくは0. 01 μm以下がよい。結晶径が小さいほど光触媒活性が高いからで
15 ある。また光触媒ゾル懸濁液中のゾルはできるだけ単分散していることが望ましい。分散性がよいほど、均一な塗膜が可能だからである。

ここで使用する熱硬化性樹脂は、白色光や通常の蛍光灯レベル光に対しては光耐蝕性があるほうが望ましい。そのほうが使用時の耐久性に優れるからである。その意味でシロキサン樹脂、フッ素樹脂が特に好ましい。

20 希釈剤は光触媒ゾルと熱硬化性樹脂からなる混合液の粘性を低下させ、基材表面に該混合液を塗布しやすくするために添加する。したがって、ここで使用する希釈剤はこの目的を達成しうる溶媒であれば基本的に何でもよい。例えば、水、エタノール、プロパノール等が使用できる。

混合液の基材への塗布方法も、スプレー・コーティング法、ロール・コー
25 ティング法、ディップ・コーティング法、スピン・コーティング法等があるが、そのいずれを用いてもよいし、それ以外の方法でもよい。

熱処理も、電気炉、ガス窯、真空炉、加圧炉等を用いるのが一般的であるが、それに限られるものではない。

主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を基材表面に熱硬化性樹脂

層または光硬化性樹脂層（中間層：C）を介して形成させてもよい。（第49図参照）。

この方法によれば、基材に凹凸等があっても基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層により、光触媒層を塗布する前に極めて平滑な面を形成できるので、光触媒層を容易に均一に形成できる。また基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層により基材との結合をを十分にできるので、基材の表面に凹凸がある場合でも光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を薄く形成できるとともに基材の表面付近に光触媒粒子を集中させることができるので、後工程である390nm以下の波長の光を1.7mW/cm²以上含む光を照射する工程をより短時間で済ませることができる。また上面に光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層が存在するので、後工程および使用時に分解、気化されるのに十分な強度を有する紫外線は中間に配する熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂層までは到達しないのでこの部分の熱硬化性樹脂については任意に選べる。例えば、低コスト化のため安価なエポキシ樹脂を選んでもよいし、意匠性を持たせるため着色樹脂を用いてもよい。

ここで基材と光触媒層の中間に配した熱硬化性樹脂層の形成方法は、例えば熱硬化性樹脂に希釈剤を添加し、次いで硬化剤を添加して得た混合液を基材表面に塗布し、熱処理または放置により固化させて形成する。また光触媒層の中間に配した層が光硬化性樹脂層の場合は熱処理の代わりに紫外線を含む光を照射する。ここで希釈剤は、混合液の粘性を低下させ、基材表面に該混合液を塗布しやすくするために添加する。したがって、ここで使用する希釈剤はこの目的を達成しうる溶媒であれば基本的に何でもよい。例えば、水、エタノール、プロパノール等が使用できる。

更に、第50図（a）、（b）に示すように、上記方法により基材表面に露出した光触媒層に形成された間隙にその間隙よりも小さな粒子（間隙粒子：4）を充填させことにより、耐摩耗性をさらに向上できるので、望ましい。

間隙よりも小さな粒子の大きさは、基本的には生成する気孔径あるいは凹

凸の平均値より小さければよく、間隙よりも小さな粒子の量は、表面の開気孔率が20%未満になる程度に加えることが望ましい。汚れが付着しにくくなるからである。

以下に具体的な実施例を挙げる。

5 (実施例38)

10 cm角のアルミナ基材の表面に、平均粒径0.01 μ mの酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、10重量%のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、150℃で焼成し、比較試料を得た。この試料に種々の光源を所定時間照射して

10 試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性R₃₀ (L)を評価した。

ここで光照射時の防臭特性R₃₀ (L)は、11リットルのガラス容器内に試料面を光源（BLB蛍光灯4W）から8cmの距離に配置し、メチルメルカプタンガスを初期濃度3ppmとなるように容器内に注入し、30分光照射した後の濃度変化率である。

15 結果を（表22）に示す。

（表22）

20

光 源	紫外線強度(W/cm ²)	照射時間(日)	R30 (L) (%)
なし	—	—	30
BLB	0.3	7	32
BLB	1.69	5	52
紫外線ランプ	2.0	3	74
紫外線ランプ	3.0	1	82

25

その結果、紫外線強度が 1.69 mW/cm^2 以上では防臭特性が50%をこえ、 2 mW/cm^2 以上では防臭特性が $R_{30}(L)$ が70%をこえる良好な結果を示した。ここで紫外線強度が 1.69 mW/cm^2 以上で良好な結果を示したのは、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、表面

5 処理剤および光源方向にある熱硬化性樹脂が優先的に分解、気化され、光触媒粒子が外気に露出されたためと解される。

(実施例39)

10 10 cm 角のアルミナ基材の表面にシロキサン樹脂に希釈剤と硬化剤を添加した溶液を塗布し、室温で約6時間乾燥後、平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$ の酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、10重量%のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、 150°C で焼成し、比較試料を得た。この試料に種々の光源を所定時間照射して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性 $R_{30}(L)$ を評価した。

15 結果を（表23）に示す。

（表23）

光源	紫外線強度(W/cm^2)	照射時間(日)	$R_{30}(L)$ (%)
なし	—	—	34
BLB	0.3	7	38
BLB	1.69	5	61
紫外線ランプ	2.0	3	82
紫外線ランプ	3.0	1	84

20 その結果、紫外線強度が 1.69 mW/cm^2 以上では防臭特性が60%をこえ、 2 mW/cm^2 以上では防臭特性 $R_{30}(L)$ が80%をこえる良好な結果を示した。ここで紫外線強度が 1.69 mW/cm^2 以上で良好な結果を示したのは、光触媒粒子表面の光照射部分で光触媒反応が生じ、それにより熱処理により気化、分解できない光触媒粒子表面のうちの光照射面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させることができ、その結果光触媒

粒子が外気に露出されたためと解される。

(実施例 40)

- 10 cm角のアルミナ基材の表面にシロキサン樹脂に希釈剤と硬化剤を添加した溶液を塗布し、室温で約6時間乾燥後、平均粒径0.01 μm の酸化チタンゾル（アミン系分散剤で分散処理を施したもの）に、10重量%のシロキサン樹脂および希釈剤、硬化剤をこの順番で添加して得た混合液を塗布し、150℃で焼成した。この段階での部材表面の粒子間隙は平均して0.1~0.2 μm 程度であった。この後、紫外線強度が2 mW/cm²の光（紫外線ランプ）を3日間照射後、R_{so} (L) が80%をこえることを確認した後、平均粒径0.0035 μm の酸化スズゾルを酸化チタンに対して70重量%表面に塗布し、110℃で乾燥して試料を得た。この試料においてもR_{so} (L) は81%と良好な結果を示した。またプラスチック消しゴムを用いた摺動試験をすると、酸化スズを添加しなかった試料では5回未満の摺動で傷が入り、酸化チタンが剥離したが、酸化スズを添加した試料では10回以上の摺動でも変化がなくなった。以上のことから部材の表面に形成された間隙にその間隙よりも小さな酸化スズ粒子を充填させることにより、耐摩耗性が向上することが確認された。

以上の説明より、300℃未満の低温で処理した光触媒作用を有する層を形成した場合であっても、良好な光触媒活性を有する部材を提供できる。

- 20 次に、UV照射による露出と同じ目的ではあるが、異なる手段にて、300℃未満の低温で焼成しても十分な光触媒作用を有する多機能材を提供する方法を以下に述べる。

- この方法は、水熱法または硫酸法等により作製した酸化チタンゾルを分散剤、界面活性剤等の表面処理剤を添加する前に、金属微粒子を酸化チタンゾル表面に固定化させる。

ここで金属微粒子とは、酸化チタンに担持した場合、酸化チタンに光が照射され電子と正孔が生成したときに電子を捕捉しうる金属微粒子をいい、具体的にはAg、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等をいう。

金属微粒子を酸化チタンゾル表面に固定化する方法は、光還元法が簡便で

ある。ここで用いる酸化チタンゾルは水熱法または硫酸法により作製したものが好ましいが、それに限定されるものではない。ここで、硫酸法とは、以下に示す手順で行う酸化チタンの合成法のことである。

- まずイルメナイト鉱を硫酸と反応させ、Ti、Feなどを水可溶性の硫酸塩に変え、水で抽出して主成分Ti、Feの硫酸塩溶液を作製する。次にSiO₂等の不溶性懸濁物を除去する。次に10～15℃に冷却して硫酸鉄を析出させて分離除去する。次に溶液中の硫酸チタニルを加水分解して含水酸化チタンを生成させる。得られた含水酸化チタンはオートクレーブ等の圧力装置を用いて高温高压水中下（一般には110℃以上200℃未満の飽和蒸気圧下）で水熱処理して結晶化し、酸化チタンゾルを得る。

- また、水熱法とは、四塩化チタン、硫酸チタン等のチタン源を、オートクレーブ等の圧力装置を用いて高温高压水中下（一般には110℃以上200℃未満の飽和蒸気圧下）で水熱処理することにより加水分解して酸化チタンゾルを得る方法である。光還元法による酸化チタンゾル表面への金属微粒子の固定化方法具体的には以下に示す方法で行う。

- まず、水熱法または硫酸法等にて作製した酸化チタンゾル懸濁液を酸性またはアルカリ性にする。酸化チタンの等電点はPH6.5であり、中性では凝集しやすいからである。またアルカリ性に調整するためにはアンモニアを用いるのが好ましい。Na、K等のアルカリ金属は、酸化チタンに強固に付着しやすく、これら金属が先に酸化チタンの活性点を占有すると光触媒活性を減少させるとともに、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等が酸化チタンの活性点に付着することを妨害するからである。

- 次に酸化チタンゾル懸濁液とほぼPHを同じくした金属塩溶液を酸化チタンゾル懸濁液に混合し、紫外線を含む光を照射して金属を固定する。必要ならば過剰の金属を沈殿させて溶液から除去する。ここで金属塩溶液とは酸化チタンに担持した場合、酸化チタンに光が照射され電子と正孔が生成したときに電子を捕捉しうる金属を含む塩と溶媒からなる溶液をいい、より具体的にはAg、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等を含む塩と溶媒からなる溶液をいう。Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等を含む塩として

は硝酸銀、酢酸銅、炭酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化第一鉄、塩化第二鉄などが挙げられる。また溶媒としては水、エタノール、プロパノール等が使用できるが、なるべく酸化チタンゾル懸濁液と同じ種類を用いるのがよい。

- 5 溶媒には必要に応じてPH調整剤を加える。酸側へのPH調整剤としては硝酸、硫酸、塩酸等を用いる。またアルカリ側へのPH調整剤としてはアンモニアを用いる。

- 紫外線を含む光の照射は以下に示す点に留意して行う。まず光源は紫外線を含む光を照射するものであればよく、具体的には紫外線ランプ、B L B ランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯などが挙げられる。紫外線を含む光の照射方法も基本的には問わないが、第一に容器上方から照射するほうがよい。容器による紫外線の吸収がないからである。第二に光源と容器との距離は数cm～数10cm程度がよい。近すぎると光源から発する熱により試料溶液の上面が乾くおそれがあり、遠すぎると照度が低下するからである。照射時間は光源の照度により異なるが数秒～数10分程度照射すれば金属が光触媒粒子に強固に付着する。
- 10
- 15

次に、上記した金属担持酸化チタンゾルを塗布、熱処理してなる薄膜を基材表面に形成され光触媒作用を有する多機能材を形成する。

- 熱処理は、電気炉やガス窯等を用いた大気中焼成またはオートクレーブ等を用いた水熱処理によるのが普通であるが、それに限られるものではない。
- 20

このような方法により得られた酸化チタン膜中の酸化チタン粒子の平均粒径は1 μ m以下であることが好ましい。それ以上の粒径では比表面積の減少により触媒活性が低下するからである。

- また、光触媒作用を有する部材を請求項1に記載されたゾルを塗布、熱処理してなる薄膜が基材表面にバインダを介して形成されているようにした。バインダを介することにより、基材との密着性を向上させることができる。
- 25

その具体的方法は、バインダに熱可塑性バインダを用いるか熱硬化性バインダを用いるかで異なる。次にそれぞれの1実施態様を示すが上記構成を満たせば他の方法によってもよいことはいうまでもない。ここで熱可塑性バイン

ングとしては、具体的にはアクリル樹脂等の熱可塑性バインダ、釉薬等の無機ガラス質、半田などが挙げられる。また熱硬化性バインダとしては、フッ素樹脂、エポキシ樹脂、シロキサン樹脂などが挙げられる。

熱可塑性バインダを用いる場合は光触媒作用を有する部材は以下に示す手

- 5 順で作製する。まず基材表面に熱可塑性バインダを塗布する。次にその上に金属粒子を担持した酸化チタンゾルを塗布し、熱処理する。ここで熱処理は、基材の耐熱温度よりも低く、なおかつ熱可塑性バインダの軟化点より高い温度で行う。このような温度で熱処理することにより、金属粒子を担持した酸化チタン層の下層の一部がバインダ層内に埋設され、それにより基材と金
- 10 属粒子を担持した酸化チタン薄膜とを強固に結合させることができる。

また、熱硬化性バインダを用いる場合は光触媒作用を有する部材は以下に示す手順で作製する。まず基材に熱硬化性バインダに希釈剤、硬化剤を順次添加して作製した混合液を塗布し、熱処理等の方法により硬化する。次にその上に金属粒子を担持した酸化チタンゾルに熱硬化剤樹脂、希釈剤、硬化剤

- 15 を順次添加して作製した混合液を塗布し、熱処理等の方法により硬化する。

尚、熱硬化性バインダの代わりとして光硬化性バインダも同様に利用できる。

このように、水熱法または硫酸法等の方法により作製した酸化チタンゾルにおいて、分散剤、界面活性剤等の表面処理剤を添加する前に、Ag、Cu

- 20 、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等の金属粒子をTiO₂ゾル表面に固定化させることにより酸化チタンゾルの活性なサイトを予めAg、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等の金属粒子で覆っているの、後工程で分散剤、界面活性剤等の表面処理剤を添加してもそれらの物質が酸化チタンゾルの活性なサイトに吸着して活性を失うことがない。したがって分散剤、界面活性剤
- 25 等の表面処理剤の働きにより光触媒ゾルを安定的に分散でき基材表面上に均質な膜を形成しうると同時に、300℃未満の低温で焼成しても分散剤、界面活性剤等の表面処理剤が基材表面に形成された光触媒粒子層の活性なサイトに付着することによる光触媒作用の低下を防止することができると共に酸化チタンゾルの活性なサイトを占めるAg、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe

、C o等の金属粒子の電子捕捉効果により、光触媒活性が向上する。

以下に具体的な実施例を挙げる。

(実施例 4 1)

四塩化チタンに冷水浴槽中で水を添加して得た液状物をオートクレーブ中
5 1 4 0℃で水熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンゾルを得た。
得られたアナターゼ型酸化チタンゾルを硝酸中に分散した。この分散液のP
Hは0. 8であった。この中に硝酸でPHをほぼ0. 8に調整した3~5 w
t %の硫酸銅水溶液を添加し、容器上方から紫外線を含む光を照射した。そ
の際、光源には4 WのB L Bランプを用い、溶液から約1 0 c m離して1 5
10 分光照射した。この溶液に有機酢酸塩からなる分散剤を加え、ゾルを安定化
させた。このゾルを1 5 c m角のタイル基材上に塗布し、1 5 0℃で熱処理
して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性 R_{so} (L) およ
び抗菌特性を測定した。

光照射時の防臭特性 R_{so} (L) は、1 1 リットルのガラス容器内に試料面
15 を光源 (B L B 蛍光灯 4 W) から8 c mの距離に配置し、メチルメルカプタ
ンガスを初期濃度3 p p mとなるように容器内に注入し、3 0 分光照射した
後の濃度変化率である。

また、抗菌特性については、大腸菌 (*E s c h e r i c h i a c o l i*
W 3 1 1 0 株) を用いて試験した。予め7 0 %エタノールで殺菌した上記
20 試料の最表面に菌液0. 1 5 m l (1 0 0 0 0 ~ 5 0 0 0 0 C F U) を滴下
し、ガラス板 (1 0 0 × 1 0 0) に載せて基材最表面に密着させ、試料とし
た。白色灯 (3 5 0 0 ルクス) を3 0 分間照射後、照射した試料の菌液を滅
菌ガーゼで拭いて生理食塩水1 0 m l に回収し、菌の生存率を求め、評価の
指標とした。評価基準+++、++、+、-は前記と同様である。

25 その結果、 R_{so} (L) は8 5 %、抗菌性は+++と良好な結果を示した。

(比較例 4 2)

四塩化チタンに冷水浴槽中で水を添加して得た液状物をオートクレーブ中
1 4 0℃で水熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンゾルを得た。
得られたアナターゼ型酸化チタンゾルを硝酸中に分散した。この分散液のP

Hは0.8であった。この溶液に有機酢酸塩からなる分散剤を加え、ゾルを安定化させた。このゾルを15cm角のタイル基材上に塗布し、150℃で熱処理して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性 $R_{30}(L)$ および抗菌特性を測定した。

- 5 その結果、 $R_{30}(L)$ は5%、抗菌性は—とともに不充分であった。
(実施例43)

四塩化チタンに冷水浴槽中で水を添加して得た液状物をオートクレーブ中140℃で水熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンゾルを得た。得られたアナターゼ型酸化チタンゾルを硝酸中に分散した。この分散液のP

10 Hは0.8であった。この中に硝酸でPHをほぼ0.8に調整した3~5wt%の硫酸銅水溶液を添加し、容器上方から紫外線を含む光を照射した。その際、光源には4WのBLBランプを用い、溶液から約10cm離して15分光照射した。この溶液に有機酢酸塩からなる分散剤を加え、ゾルを安定化させた。次に10cm角のアルミナ基材表面に予めシロキサン樹脂に希釈剤

15 のプロパノールおよび硬化剤を順次添加して作製した混合液を塗布し100℃で乾燥させた部材の上に、上記の方法で作製したゾルに、酸化チタン量に対して20重量%のシロキサン樹脂、プロパノールおよび硬化剤を順次添加して作製した混合液を塗布し、150℃で焼成して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性 $R_{30}(L)$ を測定した。

- 20 その結果、 $R_{30}(L)$ は80%と良好な結果を示した。
(比較例44)

四塩化チタンに冷水浴槽中で水を添加して得た液状物をオートクレーブ中140℃で水熱処理することにより、アナターゼ型酸化チタンゾルを得た。得られたアナターゼ型酸化チタンゾルを硝酸中に分散した。この分散液のP

25 Hは0.8であった。この溶液に有機酢酸塩からなる分散剤を加え、ゾルを安定化させた。次に10cm角のアルミナ基材表面に予めシロキサン樹脂に希釈剤のプロパノールおよび硬化剤を順次添加して作製した混合液を塗布し100℃で乾燥させた部材の上に、上記の方法で作製したゾルに、酸化チタン量に対して20重量%のシロキサン樹脂、プロパノールおよび硬化剤を順

次添加して作製した混合液を塗布し、150℃で焼成して試料を得た。得られた試料について光照射時の防臭特性 $R_{30}(L)$ を測定した。その結果、 $R_{30}(L)$ は22%と不十分な結果となった。

以上の説明より、水熱法または硫酸法等の方法により作製した酸化チタン
5 ゾルにおいて、分散剤、界面活性剤等の表面処理剤を添加する前に、Ag、Cu、Pt、Pd、Ni、Fe、Co等の金属粒子を酸化チタンゾル表面に固定化させることにより耐熱性の無い基材、例えば、プラスチック材上に300℃未満の低温で焼成しても十分な光触媒作用を有する部材を提供できる。

10 以上の実施例は主としてアナターゼ型 TiO_2 について述べたが、以下にはルチル型 TiO_2 について述べる。

第51図はルチル型 TiO_2 を利用した多機能材の製造工程を示すブロック図であり、本発明は先ずタイル等の基板表面にルチル型 TiO_2 薄膜を形成する。ルチル型 TiO_2 薄膜の形成方法としては、原料として TiO_2 ゾル、
15 Ti アルコキシド、 Ti の硫酸塩、 Ti の塩化物溶液等を用いて、基板上に塗布し、その後熱処理等を行うことによる。

TiO_2 ゾルを用いる場合には、 TiO_2 の等電位点がpH6.5とほぼ中性であることから、酸またはアルカリで分散した水溶液を用いて基板上に塗布すると均一に塗布しやすい。このとき基板が金属のときは耐蝕性の観点からアルカリ分散液が好ましい。酸としては、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸、有機酸
20 等が挙げられる。アルカリの場合は、アンモニア、アルカリ金属を含む水酸化物等が挙げられるが、熱処理後に金属汚染物が生成しないことからアンモニアが特に好ましい。尚、これらの分散液に更に、有機酸、リン酸系の分散剤、表面処理剤、界面活性剤を添加してもよい。なお、粒径が小さいと初期
25 焼結がより低温で生じ、低い温度で剥離強度に優れた光触媒薄膜を得られるので、 TiO_2 ゾルの平均粒径は、0.05 μm 以下好ましくは0.01 μm 以下がよい。

基板への塗布方法としては、上記原料をスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティング、スピン・コーティング、CVD

、電子ビーム蒸着、スパッタ等に比較して特別な設備を必要とせず、安価に塗膜が可能な点で望ましい。

熱処理は、電気炉やガス窯等を用いた大気中焼成またはオートクレープ等を用いた水熱処理が利用できる。

- 5 一方、Cu、Ag、Fe、Co、Pt、Ni、Pd、Cu₂Oのうち少なくとも一種の溶液（金属イオンを含む水溶液）を用意しておき、これをルチル型TiO₂薄膜上に塗布する。ここで、金属塩水溶液の塗布は、基板の裏面まで金属塩水溶液が廻り込まない方法であればよい。金属塩溶液における溶液は、水、エタノール等が利用できる。水を用いる場合には、犠牲酸化剤として、アルコール、不飽和炭化水素等を添加することも効果的である。尚、溶液をエタノール溶液とすることは、例えば、金属基材による錆びの発生の原因にならずまた乾燥速度が速くなる点、エーテル、アセトン、メタノール等の他の溶媒に比べて無害である点で望ましい。

- 15 次いで、上記金属塩水溶液を担持効率を向上させるため、室温～110℃程度で乾燥せしめ、390nm以下の波長を含む照明を金属塩に照射し、金属イオンを還元してルチル型TiO₂薄膜に当該金属を析出し固定化する。ここで、照射に用いるランプは紫外線ランプ、BLB（ブラックライトブルー）ランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯などを用いる。この際照射は、照射効率を向上させるために照射面に光が垂直に当るようにするとよい。

- 20 以下に具体的な実施例を挙げる。

（実施例45）

- 平均粒径0.01μmのTiO₂ゾルのアンモニア分散液を10cm角のアルミナ基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを900℃で焼成してルチル型TiO₂薄膜を形成した。次いで、このルチル型TiO₂薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間10秒）して試料を得た。得られた試料について光活性A（L）を評価した。

光活性A（L）は、ガス濃度をY軸に、反応時間をX軸にとったときの反応曲線を直線近似したときの傾きの絶対値を示す。すなわち時間tにおける

濃度を X_t とすると、

$$X_t = X_0 \cdot 10^{-A(L)t} \quad (1)$$

となる。したがってある分解ガスを、紫外線を含む光が照射された光触媒薄膜上を通し、時間 t 経過時における分解ガス濃度の減少を観察することによ

- 5 り求められる。本実験においては、分解ガスに悪臭成分であるメチルメルカプタンを用い、メチルメルカプタン初期濃度が 2 ppm に調整された直径 26 cm × 高さ 21 cm の円筒形容器に試料を設置し、4 W の BLB 蛍光灯を試料から 8 cm 離して光を照射した場合のメチルメルカプタン濃度の時間的変化を観察することにより求めた。

- 10 得られた結果を第 5 2 図および第 5 3 図に示す。ここで第 5 2 図および第 5 3 図は溶液中の Cu 濃度と光活性 $A(L)$ との関係を示すグラフであり、このうち、第 5 2 図はスプレーした酢酸銅水溶液を乾燥させた後に光還元した場合を、第 5 3 図はスプレーしたままで乾燥させない状態の酢酸銅水溶液を光還元した場合を示す。

- 15 第 5 3 図のスプレーしたままで乾燥させない状態の酢酸銅水溶液を光還元した場合には、溶液中の Cu 濃度を 0.001 重量% から 0.1 重量% に増加させても、 $A(L)$ は 3×10^{-5} 程度で変化がなく、飽和している。

それに対し、第 5 2 図のスプレーした酢酸銅水溶液を乾燥させた後に光還元した場合には、0.001 重量% では 2×10^{-5} 程度で乾燥させない場

- 20 合とほぼ同程度の値だが、0.1 重量% まで増加させると、 1×10^{-2} 程度へと飛躍的に $A(L)$ が向上する様子が観察された。

(実施例 46)

実施例 45 と同様にして床タイル及び壁タイルにルチル型 TiO_2 薄膜を形成し、このルチル型 TiO_2 薄膜に光還元によって Cu を固定化 (酢酸銅水溶

- 25 液塗布、乾燥後) した場合の、溶液中の金属成分の濃度と悪臭除去率 R_{90} の関係を調べた結果を第 5 4 図、第 5 5 図に示す。

これらの図より乾燥させた後に光還元処理をすることにより溶液中の金属成分濃度がある程度大きければ、基材がタイル材でも、悪臭成分を除去しうることがわかる。

(実施例 47)

平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ の TiO_2 ゼルのアンモニア分散液を $15\ \text{cm}$ 角のタイル基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを種々の温度で焼成してルチル型 TiO_2 薄膜を形成した。次いで、このルチル型 TiO_2 薄膜に酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は 20 ワット BLB ランプ、光源から試料までの距離 $10\ \text{cm}$ 、照射時間 $10\ \text{秒}$ ）して試料を得た。得られた試料について防臭特性 R_{30} を評価した。

得られた結果を第 56 図に示す。 900°C （開気孔率 10% ）における R_{30} 値は金属を担持していないルチルのみの場合よりよい。また、温度を上昇させて 1000°C （開気孔率 3% ）にすると、金属を担持していない試料では R_{30} 値は激減し、Cu 添加試料でも若干の低下が観察された。このように 900°C のときと比較して 1000°C で防臭特性が低下するのは 2 つの理由による。1 つは開気孔率の低下に伴う分解ガスと接触しうる光触媒のルチル型 TiO_2 薄膜の面積の低下である。金属を担持していない試料で防臭特性が低下したのは主としてこの理由によると考えられる。もう 1 つの理由は開気孔率の低下に伴い、光還元法により析出する金属粒子の存在しうる面積も低下することがあげられる。電子の移動における平均自由行程が大きくなるためである。

また、第 57 図に塗膜時の溶液中の Ag、Cu 濃度と色差との関係を示す。この図より Cu は色差および明度変化のいずれにおいても Ag に比べ小さく着色が目立たないことがわかる。また、この着色の違いは、Cu の系については、ESCA（化学分析のための電子線分光法）等による分析により、Cu の 0 価と 1 価のものが検出されていることから、この呈色しにくい 1 価の成分が影響しているものと思われる。

25 (実施例 48)

平均粒径 $0.01\ \mu\text{m}$ の TiO_2 ゼルのアンモニア分散液を $15\ \text{cm}$ 角のタイル基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを種々の温度で焼成してルチル型 TiO_2 薄膜を形成した。次いで、このルチル型 TiO_2 薄膜に硝酸銀水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源は 2

0ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間10秒)して試料を得た。得られた試料についてルチル型TiO₂薄膜の気孔率と防臭特性R₉₀及び耐摩耗性についてを評価した結果を第58図に示す。

気孔率を10%以上とすることで、良好な脱臭性を示し、40%未満とすることで、耐摩耗性を○以上とすることができる。

耐摩耗性についてはプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し、評価した。評価指標を下記に示す。

◎: 40回往復に対して変化なし

○: 10回以上40回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン膜が剥離

10 △: 5回以上10回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン膜が剥離

×: 5回未満の摺動で傷が入り、酸化チタン膜が剥離

(実施例49)

予めグレーズ層が形成された10cm角のアルミナ基板上に平均粒径0.01μmのTiO₂ゾルのアンモニア分散液をスプレー・コーティング法で塗布し、これを850℃以上1000℃未満で焼成してルチル型TiO₂薄膜を形成した。次いで、このルチル型TiO₂薄膜に硝酸銀水溶液をスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元(光源は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10cm、照射時間10秒)して試料を得た。

得られた試料について、抗菌性、耐摩耗性、耐剥離性、耐汚染性、耐酸性、耐アルカリ性、Ag着色性について評価した。

抗菌性については、大腸菌(*Escherichia coli* W3110株)を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した多機能材の最表面に菌液0.15ml(1~50000CFU)を滴下し、ガラス板(100×100)に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯(3500ルクス)を30分間照射後、照射した試料と遮光条件下に維持した試料の菌液を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水10mlに回収し、菌の生存率を求め、評価の指標とした。評価の指標+++、++、+、-については前記と同様である。

耐剥離性試験は耐摩耗性試験の条件をより厳しくした試験であり、プラス

チック消しゴムのかわりにより大きな剪断力の加わる砂消しゴム (L I O N TYPEWRITER ERASER 502) を用いる。具体的な評価方法は、砂消しゴムで試料表面を均等な力で20回こすり、標準サンプルと傷の入った状態を目視で比較することにより行う。評価基準を下記に示す。

5 ◎: 全く変化なし

○: 光加減でわずかに変化確認

△: わずかな変化確認

×: 一目で変化確認

耐汚染性試験とは、染みのつきにくさに関する試験のことである。具体的

10 な評価方法は0.5%メチレンブルー水溶液でサンプル表面に染みを作り、乾燥後水洗し、目視で染みの有無を観察することにより行う。評価基準を下記に示す。

◎: 完全に染みが消える

○: 染みの色はわからないが、わずかに残存する

15 △: 薄く染みの色が残る

×: はっきりと染みの色が残る

耐酸性については、10% HCl 水溶液に120時間浸漬後、基材表面のAgを担持したルチル型TiO₂薄膜層の異常を目視で観察して評価した。評価基準を下記に示す。

20 ◎: 変化なし

○: ごくわずかに変色

△: わずかに変色

×: はっきりと変色

耐アルカリ性については、5% NaOH 水溶液に120時間浸漬後、基材表面のAgを担持したルチル型TiO₂薄膜層の異常を目視で観察して評価した。評価基準を下記に示す。

◎: 変化なし

○: ごくわずかに変色

△: わずかに変色

×：はっきりと変色

Ag着色性については、Agを添加しない試料との目視による比較により評価した。評価基準を下記に示す。

◎：着色なし

5 ○：ごくわずかに着色

△：わずかに着色

×：茶色の着色部あり

以上7項目の評価結果を(表24)にまとめて示す。また、抗菌性に及ぼす膜厚、焼成温度の影響を(表25)に示す。

10 (表24)

光触媒薄膜の厚みと諸特性との関係

	膜厚(μm)	抗菌性(L)	耐摩耗性	耐剝離性	耐汚染性	耐酸性	耐アルカリ性	Ag着色性
15	0.1	+++	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	0.2	+++	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	0.3	+++	◎	◎	◎	◎	◎	◎
	0.4	+++	◎	◎	◎	◎	◎	◎
20	0.5	+++	◎	○	○	○	○	○
	0.6	+++	◎	○	○	○	○	○
	0.7	+++	◎	○	○	○	○	○
	0.8	+++	◎	○	○	○	○	○
	0.9	+++	◎	○	○	○	○	○
25	1.0	+++	◎	×	×	○	○	×
	グレース無 (0.4)		△					

(表 25)

光触媒薄膜の抗菌性に及ぼす膜厚、焼成温度の影響

温度 膜厚	880℃	900℃	920℃	940℃	960℃	980℃
0.1 μm		+++		++		++
0.2 μm				+++		++
0.3 μm	+++	+++		+++	++	
0.4 μm		+++	+++		+++	
0.5 μm			+++	+++	+++	++
0.6 μm	+++		+++		+++	
0.7 μm	+++		+++	+++		+++
0.8 μm		+++			+++	+++
0.9 μm	+++		+++	+++		
1.0 μm				+++		

抗菌性については、本実施例で作製した光触媒薄膜の膜厚 0.1 μm 以上
 1 μm 以下の範囲内ではいずれも焼成温度を適正にすれば、+++ と良好な
 結果を示した。ただし表 24 に示すように膜厚が 0.2 μm 以下と薄くなる
 と 980℃ の高温で焼成した試料では++ と若干抗菌性が落ちる傾向が認め
 られた。これはグレーズ層の軟化により光触媒薄膜が局所的にグレーズ層に
 埋没したためと考えられる。また、Ag 自体にも抗菌力があるが、この抗菌
 性の焼成温度依存の傾向は、本願方法により作製した複合部材の抗菌力が Ag
 の抗菌作用以外のルチル型 TiO₂ 薄膜の特性が関与していることを示して
 いる (Ag は前述のように焼成後に担持させているから)。

またグレーズ層の軟化に伴う光触媒薄膜のグレーズ層中への沈み込みは、
 全ての試料においてある程度生じていると考えられるが、本実施例により、
 焼成温度を適正にすれば少なくとも 0.1 μm 以上では光触媒薄膜をグレー

ズ層の最表層に保つことができることが確認された。

耐摩耗性については、本実施例で作製した光触媒薄膜の膜厚0.1 μm 以上1 μm 以下の範囲内ではいずれも◎と良好な結果を示した。この結果は、比較のために同様の製造方法でグレーズを介さずに作製した試料で△であったのに対し、きわめて優れた結果となっている。これはグレーズを介することにしたことにより、焼成時にグレーズの軟化により光触媒薄膜の下層の一部がグレーズ層中に埋設されることによると考えられる。

それに対し耐剥離性試験では、0.1 μm 以上0.4 μm 以下では◎、0.4 μm 以上0.9 μm 以下では○、1 μm では×となり、光触媒薄膜の膜厚の増加とともに悪くなる傾向が観察された。これは膜厚に対するグレーズへの埋設厚さの比が増加したことにより剥離しやすくなったためと考えられる。また耐摩耗試験では異常がなかったのが耐剥離試験で悪化したのは、剪断力の大きさの違いによる。

耐汚染性については、光触媒薄膜の膜厚0.1 μm 以上0.4 μm 以下では◎、0.4 μm 以上0.9 μm 以下では○、1 μm では×となり、光触媒薄膜の膜厚の増加とともに悪くなる傾向が観察された。

耐酸性については、本実施例で作製した光触媒薄膜の膜厚0.1 μm 以上1 μm 以下の範囲内ではいずれも良好な結果を示した。ただし、0.4 μm 以上1 μm 以下では○、0.1 μm 以上0.4 μm 以下では◎であり、膜厚が薄いほうが好ましい値を示した。

耐アルカリ性については、本実施例で作製した光触媒薄膜の膜厚0.1 μm 以上1 μm 以下の範囲内ではいずれも良好な結果を示した。ただし、0.4 μm 以上1 μm 以下では○、0.1 μm 以上0.4 μm 以下では◎であり、膜厚が薄いほうが好ましい値を示した。A_g着色性については、光触媒薄膜の膜厚0.1 μm 以上0.4 μm 以下では◎、0.4 μm 以上0.9 μm 以下では○、1 μm では×となり、光触媒薄膜の膜厚の増加とともに悪くなる傾向が観察された。この傾向は耐汚染性と一致している。

以上7項目の試験より、光触媒薄膜の膜厚の厚さは0.1 μm 以上0.9 μm 以下、より好ましくは0.1 μm 以上0.4 μm 以下であることが好ま

しい。またグレーズを介して光触媒薄膜を基材に固定することにより、耐摩耗性が向上することが認められた。

- また、意匠上の特性も膜厚により変化する。すなわち0.2 μm 以上0.4 μm 未満では可視光と光触媒薄膜の干渉作用により、虹彩色の縞模様が生じ、外観上特異な印象を与える。逆に0.2 μm 以下や0.4 μm 以上0.9 μm 以下では上記虹彩色の縞模様は生じず、基材の色あるいはグレーズにより構成される色、模様もしくはその結合に係わる外観をそのまま活かすことができる。

(実施例50)

- 10 平均粒径0.01 μm の TiO_2 ゾルのアンモニア分散液を15 cm角のタイル基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを900°Cで焼成して厚さ0.8 μm のルチル型 TiO_2 薄膜を形成した。次いで、このタイル表面に酢酸銅水溶液（溶液濃度0.2重量%、0.5重量%、1重量%）の塗布量を変化させてスプレー・コーティング法で塗布し、この後光還元（光源
15 は20ワットBLBランプ、光源から試料までの距離10 cm、照射時間30秒）して試料を得た。得られた試料につき抗菌性を評価した。なおCu担持量は、照射後の残留水溶液を回収し、初期の銅量と回収した銅量との差から算出した。

- 第59図にCu担持量と光照射時（L）および暗時（D）の菌生存率との
20 関係を示す。図より以下のことがわかる。

- まず第一にCuの担持により抗菌性が向上する。次に光照射時（L）のほうが暗時（D）よりも少ないCu担持量で抗菌性が向上する。これは光照射時（L）にはCu担持により光活性を回復したルチル型 TiO_2 薄膜の光触媒作用が働くためである。図より0.12 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の添加で++、0
25 . 3 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の添加で+++へと向上する。

Cu自体にも抗菌作用があることは知られており、そのため暗時にもCuの担持量を増加させると抗菌性の向上が認められる。この場合0.7 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の担持で++、1.2 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上の担持で+++へと向上する。

したがって、++レベルで評価すると $0.12 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満、+++レベルで評価すると $0.3 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 未満のCu担持量における光照射時(L)の良好な抗菌性は、Cuとルチル型 TiO_2 薄膜が組み合わされたことによる特異な効果と考えられ、ルチル型 TiO_2 薄膜の存在によりCu担持量を少なくできる。このようにCu担持量を減少できることは、特にこの複合部材を水まわりに使用するときには重要な性質であり、Cuが水中に溶出する環境における用途、例えば洗面台や衛生陶器におけるボール面等に使用する場合も溶出量を少ない抑えることができる。

- 10 また、Cuの場合、 Cu_2O の形でも同様の効果が得られる。これは、光還元時の表面にESCAにより、Cuの1価が検出され、 $\text{Cu}_2^+ \rightarrow \text{Cu}^+$ に部分的になっているにもかかわらず光活性回復効果が観察されているからである。

- 一方、Cuの担持量を $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上にすることにより光の照射の有無にかかわらず、良好な抗菌性を得ることができる。

- また、第60図は溶液中のCu濃度1Wt%のときのCuの塗布量とCuの担持量との関係であり、この図よりCuの塗布量を単純に多くしても銅の担持量は増加せず、銅の担持量を $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上とするには $0.2 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $2.7 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下、 $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上とするには $0.3 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以上 $2.4 \text{mg}/\text{cm}^2$ 以下にすればよい。

(実施例51)

- 平均粒径 $0.01 \mu\text{m}$ の TiO_2 ゾルのアンモニア分散液を 15cm 角のタイル基板上にスプレー・コーティング法で塗布し、これを 900°C で焼成して厚さ $0.8 \mu\text{m}$ のルチル型 TiO_2 薄膜を形成した。次いで、このタイル表面に硝酸銀水溶液(溶液濃度 0.2 重量%、 0.5 重量%、 1 重量%)の塗布量を変化させてスプレー・コーティング法で塗布し、その後光還元(光源は 20 ワットBLBランプ、光源から試料までの距離 10cm 、照射時間 30 秒)して試料を得た。得られた試料につき抗菌性を評価した。なおAg担

持量は、照射後の残留水溶液を回収し、初期の銀量と回収した銀量との差から算出した。

第61図にCu担持量と光照射時(L)および暗時(D)の菌生存率との関係を示す。図より以下のことがわかる。

- 5 まずCuの場合と異なり、光照射時(L)と暗時(D)の菌生存率の曲線が重なった。このことはAgの場合にCuの場合とは異なる結果が生じたのではなく、むしろAgの抗菌力がCuと比較してはるかに大きく、担持量が非常に少量で効果が生じたため、光照射時(L)と暗時(D)の必要担持量の差が実験誤差範囲内に収まってしまった結果であると思われる。
- 10 また図よりAgの担持量を $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上、より好ましくは $0.1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上にすることにより光の照射の有無にかかわらず、良好な抗菌性を得ることができる。

一方、第62図は銀の担持量と銀担持していない試料との色差との関係であり、銀の担持量が $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ をこえると急激に色差が大きくなり2を

- 15 こえてしまう。一般に色差が2以上になると色の違いが目立つようになる。銀が付着すると茶から黒色になるので、外観上見苦しくなるので好ましくない。したがって色差は2以下に抑えることが好ましく、そのためには銀の担持量は $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下にすればよいことがわかる。なお色差の測定は分光式色差計(東京電色(株)製)で測定した。

- 20 ところで、上記実施例において、光触媒の活性なサイトが表面処理剤夜行分子物質や塵埃等で覆われることによる化成の低下を極力防止または活性を回復させるために、光触媒活性を有する微粒子の活性点を銀、銅、白金、パラジウム、金、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛等の金属微粒子で覆う方法を開示してきたが、かかる金属は有色金属であるため、多量に塗布すると基材
- 25 の表面に固有の色が付いて仕舞い、基材の色、模様等のデザインを損ってしてしまう。

そこで、高い光触媒活性を維持しつつ基材の色、模様等のデザインを損わない脱色方法を以下に述べる。

基本的な方法としては、光触媒活性を有する粒子に金属微粒子を固定化す

る工程、前記金属粒子と水溶液または気体を反応させて少なくとも金属微粒子表面に無色または白色の塩を形成する工程の2つの工程により、金属微粒子を含む触媒を作製することによる。

- ここで、上記2つの工程を行う順番は順不同であり、どちらから行ってもかまわない。すなわち、有色の金属微粒子を光触媒活性を有する粒子に固定化した後、前記金属微粒子と水溶液または気体を反応させて少なくとも金属微粒子表面に無色または白色の塩を形成してもよいし、有色の金属微粒子と水溶液または気体を反応させて少なくとも金属微粒子表面に無色または白色の塩を形成した後、光触媒活性を有する粒子に固定化してもよい。

- 10 また、光触媒活性を有する粒子と有色の金属微粒子を混合した後、基材に固定してもよい。この場合、例えば、光触媒活性を有する粒子と有色の金属微粒子を混合する工程、前記混合液を基材に塗布する工程、焼成して前記混合物を基材に固定する工程、気体と反応させて少なくとも金属微粒子表面に無色または白色の塩を形成する工程を順次行うことによる。

- 15 なお、焼成して前記混合物を基材に固定する工程と、気体と反応させて少なくとも金属微粒子表面に無色または白色の塩を形成する工程は同時に行うこともできる。

- 有色の金属微粒子とは、銀、銅、白金、パラジウム、金、ニッケル、鉄、コバルト、亜鉛等のイオン化傾向が小さく、自身が還元されやすい金属微粒子をいう。

20 水溶液反応により無色または白色の塩を形成する場合、または金属微粒子を含む触媒を液体中で用いる場合は、形成される無色または白色の塩は難溶性または不溶性の方がよい。

- 金属微粒子を含む触媒を基材に固定して使用する場合には、光触媒活性を有する粒子を予め基材に固定しておいてから金属微粒子を含む触媒を作製してもよいし、金属微粒子を含む触媒を作製した後、基材に固定してもよい。

光触媒活性を有する粒子を予め基材に固定しておいてから金属微粒子を含む触媒を作製する場合には、基材に光触媒活性を有する粒子層を形成する工程、その上に有色の金属微粒子を固定化する工程、前記有色の金属微粒子を

覆うように無色または白色の塩を形成する工程を順次おこなうことによる。

- 有色の金属微粒子を覆うように無色または白色の塩を形成する工程は、例えば、上記有色の金属微粒子と反応して金属微粒子の少なくとも表面に無色または白色の塩を形成しうる溶液を金属微粒子に接触させる方法、または上
- 5 記有色の金属微粒子と反応して金属微粒子の少なくとも表面に無色または白色の塩を形成しうる反応ガスを金属微粒子に接触させる方法でおこなう。

上記有色の金属微粒子の塩で白色または無色のものは、難溶性または不溶性の塩であることが好ましい。水溶液反応で金属微粒子の少なくとも表面に塩を容易に形成でき、また水のある環境で安定に使用できるからである。

- 10 上記有色の金属微粒子の塩で白色または無色のものとしては、例えば、塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀、シュウ酸銀、チオ硫酸銀、シアン化銀、ロダン化銀、塩化第一銅、臭化第一銅、シアン化第一銅、ロダン化第一銅、酸化第一銅、リン酸亜鉛、シュウ酸亜鉛、シアン化亜鉛、シアン化パラジウム、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、炭酸第一鉄、酸化亜鉛等が挙げられる。上記塩を形成し得
- 15 る溶液は、例えば塩化銀の場合には、塩化カリウム溶液、塩化ナトリウム溶液、塩化アンモニウム溶液、塩化第二鉄溶液等、ヨウ化銀の場合には、ヨウ化カリウム溶液、ヨウ化ナトリウム溶液、ヨウ化第二鉄溶液、過酸化水素水、オゾン水等が挙げられるがそれに限定されるものではなく、各々の塩の陰イオンを含む可溶性塩溶液であれば広く使用できる。

- 20 また上記塩を形成しうる反応ガスも各々の塩の陰イオン元素を含む気体であれば広く使用できる。例えば上記塩が酸化亜鉛、酸化第一銅等の酸化物ならば、大気中、酸素中、水蒸気中で加熱することにより、または、 O_3 等の酸化剤と反応させることにより、金属微粒子表面を酸化して表面に酸化物層を形成させることができる。

- 25 以下に具体的な実施例を挙げる。

(実施例 5 2)

15 cm角のタイル基材表面に、平均粒径0.01 μm の酸化チタンゾルを塗布後、900℃で熱処理し、ルチル型酸化チタン薄膜を形成した。この段階で止めた試料を比較試料1とする。

その後、硝酸銀水溶液をスプレー・コーティング法にて塗布し、20WのBLBランプを光源として10分光照射し、銀をルチル型酸化チタン薄膜上に固定した。この時の銀の担持量は $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であり、茶色に呈色した。この段階で止めた試料を比較試料2とする。

- 5 その後、 $0.1 \text{mol}/\text{リットル}$ のヨウ化カリウム水溶液を比較試料2上に $0.1 \text{cc}/\text{cm}^2$ の割合で塗布し反応させた。その結果、試料表面は黄白色へと変化し、白色化された。ヨウ化銀層が形成されたためと考えられる。この試料を実施試料1とする。

これら試料について、色差、光活性、防臭特性および抗菌性を評価した。

- 10 色差の測定は分光式色差計（東京電色（株）製）で測定した。その際、標準試料は比較試料1とした。結果を第63図に示す。その結果、比較試料2では色差3.5であったのに対し、ヨウ化カリウム水溶液で処理したことにより、実施試料1では色差1に減少し、呈色の度合いが減少した。

- 光活性については ΔpH 試験で評価した。光活性および防臭特性の結果を
15 第64図に示す。比較試料1と2との比較により、銀を担持したことによって、比較試料2では光活性が回復し、 ΔpH も $R_{90}(\text{L})$ も良好な結果を示した。また実施試料1と比較試料2とを比較すると、 ΔpH も $R_{90}(\text{L})$ もともにほぼ同程度の値となり、脱色処理によっても光活性には変化を生じず、良好な特性が維持できることが判明した。

- 20 また抗菌性については、大腸菌 (*Escherichia coli* W 3110株) を用いて試験した。予め70%エタノールで殺菌した試料の最表面に菌液 0.15ml ($2 \times 10^4 \text{CFU}$) を滴下し、ガラス板 (100×100) に載せて基材最表面に密着させ、試料とした。白色灯 (3500ルクス) を所定時間照射した試料 (L) と、遮光条件下に維持した試料 (D)
25) 菌数を滅菌ガーゼで拭いて生理食塩水 10ml に回収し、生菌数を調べて評価した。

抗菌性に関する結果を第65図に示す。比較試料1では銀を担持していないので、暗時 (D) の抗菌効果は認められない。それに対し、実施試料1では脱色処理で銀の表面が化合物に変化しているにもかかわらず暗時 (D) の

抗菌効果が認められた。また光照射時（L）にはより強い抗菌効果が観察され、銀の抗菌効果のみならず、ルチル型チタン薄膜の光触媒活性回復効果も観察された。

（実施例53）

- 5 15 cm角の衛生陶器成形素地に釉薬を塗布後、1100～1200℃で焼成後、平均粒径0.01 μ mのアナターゼ酸化チタンゾルを塗布し、900～1000℃で焼成し、衛生陶器成形素地基材上にルチル型酸化チタン薄膜を固定した。

- この後、その上に硝酸銀水溶液を塗布し、紫外線を照射して酸化チタン薄膜上に銀を析出せしめた。さらにその上に塩化第二鉄水溶液を塗布し、紫外線を照射すると脱色され、色差が3から0.3に減少した。また抗菌性は、光照射時、暗時ともに試料に30分接触させることで、もとの菌数の10%未満しか生菌していないことが確認され、良好な結果を示した。

（実施例54）

- 15 15 cm角の衛生陶器成形素地に釉薬を塗布後、1100～1200℃で焼成後、平均粒径0.01 μ mのアナターゼ酸化チタンゾルを塗布し、900～1000℃で焼成し、衛生陶器成形素地基材上にルチル型酸化チタン薄膜を固定した。

- この後、その上に硝酸銀水溶液を塗布し、紫外線を照射して酸化チタン薄膜上に銀を析出せしめた。さらに試料をオゾナイザー付きのデシケータ中（オゾン濃度10 ppm）に約2時間放置することで脱色した。もとの菌数の10%未満しか生菌していないことが確認され、良好な結果を示した。

（実施例55）

- 25 15 cm角の衛生陶器成形素地に釉薬を塗布後、1100～1200℃で焼成した。さらにその上に硝酸水溶液中に分散した平均粒径0.01 μ mのアナターゼ酸化チタンゾルと硝酸銀水溶液との混合液を塗布した後焼成し、衛生陶器成形素地基材上に酸化チタン薄膜を固定した。このとき700℃未満の焼成では茶色に呈色するが、700℃以上で焼成すると脱色された。銀表面が大気中成分と反応したためと解される。また850℃で焼成して衛生陶

器成形素地基材上にアナターゼ型酸化チタン薄膜を固定した試料について抗菌性を測定すると、光照射時、暗時ともに試料に3時間接触させることで、もとの菌数の10%未満しか生菌していないことが確認され、良好な結果を示した。

5 (実施例56)

15 cm角の衛生陶器成形素地に釉薬を塗布後、1100~1200℃で焼成した。さらにその上に平均粒径0.01 μmのアナターゼ酸化チタンゾルを塗布し、900~1000℃で焼成し、衛生陶器成形素地基材上にルチル型酸化チタン薄膜を固定した。

- 10 この後、その上に硝酸銀水溶液を塗布し、紫外線を照射して酸化チタン薄膜上に銀を析出せしめた。さらにその上に過酸化水素水を塗布すると脱色された。また抗菌性は、光照射時、暗時ともに試料に3時間接触させることで、もとの菌数の10%未満しか生菌していないことが確認され、良好な結果を示した。

- 15 次に、ルチル型TiO₂粒子と酸化スズとを混合して光触媒薄膜の緻密性と密着性を高めるとともに活性の向上を図る点について述べる。

光触媒薄膜の形成方法は、下記2つの方法のいずれかによる。

1つはTiO₂ゾルと酸化スズゾルを予め混合して基材表面に塗布し、焼成する方法である。

- 20 TiO₂ゾルと酸化スズゾルの混合は、塩基性水溶液中で行う。両者共に良好な分散を示すのは電気化学的にみてアルカリ側だからである。塩基性水溶液としてはアンモニア、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む水酸化物があげられるが、熱処理後に金属汚染物が生成しないことからアンモニアが特に好ましい。なお、これらの分散液にさらに有機系、リン酸系の分散剤
- 25 、表面処理剤、表面活性剤を添加してもよい。

塗布方法としては、上記混合液をスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティング、スピン・コーティング、CVD、電子ビーム蒸着、スパッタなどして塗膜する方法があるが、そのいずれでもよいし、それ以外の方法でもよい。ただしスプレー・コーティング、ディップ・

コーティング、ロール・コーティングはCVD、電子ビーム蒸着、スパッタなどと比較して特別の設備を必要とせず、安価に塗膜可能である利点がある。

5 塗布後、焼成する前に膜を乾燥させてもよい。乾燥は室温～100℃程度で行うのがよい。

焼成温度はこの条件でルチルの生成するのに十分な温度で行う。その温度は常圧下では酸化スズ共存下で830℃以上である。

10 TiO_2 と酸化スズの固溶体を形成する必要はない。 TiO_2 と酸化スズの固溶体を形成するには長時間高温で保持する必要がある、生産効率が悪くなるからである。

もう1つの方法はルチル型 TiO_2 薄膜の形成後、酸化スズゾルをその上から添加し、焼成する方法である。

この方法ではまずTiを含む出発原料を基材に塗布する。ここで出発原料としては TiO_2 ゾル、Tiアルコキシド、Tiの硫酸塩、Tiの塩化物溶液等を用いる。 TiO_2 ゾルを用いる場合は、 TiO_2 の等電点がPH6.5とほぼ中性であることから、酸またはアルカリで分散した水溶液を用いて基材上に塗布すると均一に塗布しやすい。このとき基材が金属のときは耐食性の観点からアルカリ分散液が好ましい。陶磁器、タイル、セラミック等の場合は酸、アルカリいずれの分散液を用いてもよい。酸としては硝酸、硫酸、塩酸、酢酸、リン酸、有機酸等があげられる。アルカリ性水溶液としてはアンモニア、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む水酸化物があげられるが、熱処理後に金属汚染物が生成しないことからアンモニアが特に好ましい。なお、これらの分散液にさらに有機系、リン酸系の分散剤、表面処理剤、表面活性剤を添加してもよい。なお出発原料の TiO_2 ゾルの平均粒径は0.025 μm 以下、好ましくは0.01 μm 以下がよい。粒径が小さいと初期焼結がより低温で生じるので、低い温度で剥離強度に優れた光触媒薄膜を生成しうるからである。基材への塗布方法は、これらをスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティング、スピン・コーティング、CVD、電子ビーム蒸着、スパッタなどして塗膜する方法があるが、そのい

ずれでもよいし、それ以外の方法でもよい。ただしスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティングはCVD、電子ビーム蒸着、スパッタなどと比較して特別の設備を必要とせず、安価に塗膜可能である利点がある。塗布後、焼成する前に膜を乾燥させてもよい。乾燥は室温～
5 100℃程度で行うのがよい。

次いで塗布した複合部材を焼成する。焼成はルチルの生成する温度で行う。その温度は常圧下では900℃以上である。

その後冷却固化した複合部材の上にさらにSn源となる出発原料を塗布し、焼成する。Sn源となる出発原料としては酸化スズゾル等がある。酸化スズゾルには塩基性水溶液を用いるとよい。酸化スズゾルは電気化学的にみて
10 アルカリ側で安定だからである。塩基性水溶液としてはアンモニア、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む水酸化物があげられるが、熱処理後に金属汚染物が生成しないことからアンモニアが特に好ましい。なお、これらの分散液にさらに有機系、リン酸系の分散剤、表面処理剤、表面活性剤を添
15 加してもよい。基材への塗布方法は、これらをスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティング、スピン・コーティング、CVD、電子ビーム蒸着、スパッタなどして塗膜する方法があるが、そのいずれでもよいし、それ以外の方法でもよい。ただしスプレー・コーティング、ディップ・コーティング、ロール・コーティングはCVD、電子ビーム蒸着
20 、スパッタなどと比較して特別の設備を必要とせず、安価に塗膜可能である利点がある。塗布後、焼成する前に膜を乾燥させてもよい。乾燥は室温～100℃程度で行うのがよい。焼成温度は、酸化スズから有機添加物成分が蒸発する温度であればよい。その温度は常圧下では300℃以上である。またTiO₂と酸化スズの固溶体を形成する必要はない。TiO₂と酸化スズの固溶
25 体を形成するには長時間高温で保持する必要があり、生産効率が悪くなるからである。

また基材表面にルチル型TiO₂と結晶径0.01μm未満の酸化スズの混合物からなる薄膜を形成し、さらにその上にCu、Ag、Pt、Fe、Co、Ni、Pd、Cu₂Oのうち少なくとも1種の金属を固定化してもよい。

これらの金属は、電子捕捉作用があり、それによりルチル型 TiO_2 と結晶径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満の酸化スズの混合物からなる薄膜の光触媒活性が向上する。

- 特に、Cu、Agではそれ自体に抗菌力があり、抗菌性に関する暗活性を付与できるので、光照射しなくてもある程度の抗菌力を持たせることが可能となる。Cu、Ag、Pt、Fe、Co、Ni、Pd、 Cu_2O のうち少なくとも1種の金属の固定化方法は、これら金属のうちの少なくとも1種の金属塩水溶液を塗布し、この後光還元法または熱処理法により固定化する。

- 金属塩水溶液は、金属種が基本的に陽イオンとして溶解していればよい。
- 10 具体的には酢酸銅、硝酸銀、炭酸銅、硫酸銅、塩化第一銅、塩化第二銅、塩化白金酸、塩化パラジウム、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化第一鉄、塩化第二鉄などがあげられる。

- 金属塩水溶液の塗布方法は、スプレー・コーティング法またはディップ・コーティング法等があるが、使用量が少なくすむこと、均一に塗布できること、膜厚を制御しやすいこと、裏面に付けたくないときにそれが可能であることなどの理由によりスプレー・コーティング法がより好ましい。
- 15

- 光還元法の場合には、その後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元してルチル型 TiO_2 と結晶径 $0.01\text{ }\mu\text{m}$ 未満の酸化スズの混合物からなる薄膜の上にCu、Ag、Pt、Fe、Co、Ni、Pd、 Cu_2O のうち少なくとも1種の金属を固定化する。
- 20

- 紫外線を含む光を照射する光源は、紫外線を含む光を照射しうるものであればよく、具体的には、紫外線ランプ、BLBランプ、キセノンランプ、水銀灯、蛍光灯等のいずれでもよい。紫外線を含む光の照射方法は、照射面に垂直に光があたるように試料を配置するのが好ましい。照射効率が最も優れるからである。試料の光源からの距離は $1\text{ cm} \sim 30\text{ cm}$ が好ましい。距離が短すぎると試料面全体にほぼ均一な照度で光が照射されず上記金属種の付着にばらつきが生じやすくなり、距離が長すぎると照射される光の照度が距離の二乗に反比例して小さくなるので、金属種を強固に付着することが困難になる。
- 25

熱処理法の場合には、その後金属が固着するのに十分な温度に加熱して固定化する。その温度は100℃以上が好ましい。ただし例えば800℃以上といった高温で処理すると金属が酸化されるので、その場合には酸化されても電子捕捉効果を失わない、あるいは抗菌性を失わない金属に限定される。

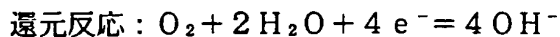
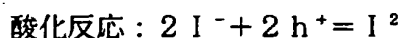
- 5 すなわちAg、Cuに限定されることになる。Ag、Cuの場合には高温で焼成しても電子捕捉効果または抗菌性を失わないので以下に示す製法も可能である。すなわちTiO₂ゾルと酸化スズゾルを予め混合して基材表面に塗布し、次いで金属塩水溶液を塗布した後焼成する方法である。この方法によれば、焼成工程を1回ですますことが可能となり、生産性向上、製造コスト低減に効果がある。

以下に具体的な実施例を挙げる。

(実施例55)

- 結晶径0.01μmのTiO₂ゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液に4~6重量%添加して懸濁液Aを作製した。別の容器に結晶径0.0035μmの酸化スズゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液に10重量%添加して懸濁液Bを作製した。懸濁液Aと懸濁液Bを所定の割合で混合させた後、15cm角のタイル基材表面にスプレー・コーティング法により塗布し、乾燥後850℃で2時間焼成して試料を得た。得られた試料におけるTiO₂の結晶型はルチル型であった。また粉末X線回折でTiO₂の格子定数を測定したところ、TiO₂格子中への酸化スズの固溶は認められなかった。得られた試料について光活性および耐摩耗性を評価した。

- 光活性については、試料表面にヨウ化カリウム水溶液を滴下し、次いで滴下したヨウ化カリウム水溶液に30分間紫外線を照射し、照射前のヨウ化カリウム水溶液のPHと照射後のヨウ化カリウム水溶液のPHとの差により評価した。すなわちこの方法によれば試料表面の光活性が高ければ下記に示すような酸化還元反応がより進行するので照射後のPHは照射前のPHより高くなっていく。



また耐摩耗性はプラスチック消しゴムを用いた摺動摩耗を行い、外観の変化を比較し、評価した。評価指標◎、○、△、×については前記と同様である。

- 第66図に薄膜中における酸化スズの重量比に対する耐摩耗性の変化を示す。酸化スズの有無にかかわらず耐摩耗性は良好な結果を示し、◎または○となった。850℃という高温で処理したために焼結が生じ、膜中の粒子同士が強固に結合したためと考えられる。

- 特に酸化スズが30%をこえると◎となった。これは出発原料のTiO₂ゾル（結晶径0.01μm）と酸化スズゾル（結晶径0.0035μm）との粒径比が2以上であることから、微粒の酸化スズ粒子がTiO₂粒子の間隙を埋めることにより充填性が向上し、膜がより緻密化したためと考えられる。

- 第67図に薄膜中における酸化スズの重量比に対する光活性の変化を示す。比較のため良好な抗菌性および防臭特性を示すルチル型TiO₂にCuを担持した試料（R₉₀で60%）のΔPHおよび非常に良好な抗菌性および防臭特性を示すアナターゼ型TiO₂試料（R₉₀で97%）のΔPHも合わせて示した。酸化スズを添加したルチル型TiO₂のΔPHは、アナターゼ型TiO₂には及ばないものの、酸化スズの添加重量比が10%をこえ80%未満好ましくは20%以上70%以下ではルチル型TiO₂にCuを担持した試料のΔPHより大きな値を示し、良好な光活性があることが判明した。

- このことは、平均粒径0.01μm以上の酸化スズを添加しても光触媒活性が向上しないのは、酸化スズが微粒化することによる導電帯の位置の上方への移行が十分でないために、活性酸素を生成するに足るバンド・ギャップを酸化スズ粒子が有しないためである。また、10%をこえないと十分な光活性が生じないのは、酸化スズ粒子の量比の不足による。一方80%以上で効果が弱まるのは光触媒層中の酸化スズが隣接して存在する確率が高くなるので、熱処理時に平均粒径0.01μm以上に粒成長する頻度が高くなるためと推測される。

（比較例56）

結晶径0.01μmのTiO₂ゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液

- に4～6重量%添加して懸濁液Aを作製した。別の容器に結晶径0.01 μ mの酸化スズゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液に10重量%添加して懸濁液Bを作製した。懸濁液Aと懸濁液Bを所定の割合で混合させた後、15cm角のタイル基材表面にスプレー・コーティング法により塗布し、
- 5 乾燥後850℃で2時間焼成して試料を得た。得られた試料におけるTiO₂の結晶型はルチル型であった。また粉末X線回折でTiO₂の格子定数を測定したところ、TiO₂格子中への酸化スズの固溶は認められなかった。この試料について光活性および耐摩耗性を評価した。

- 第68図に薄膜中における酸化スズの重量比に対する耐摩耗性の変化を示す。酸化スズの有無にかかわらず耐摩耗性は良好な結果を示し○となった。850℃という高温で処理したために焼結が生じ、膜中の粒子同士が強固に結合したためと考えられる。ただし今回は酸化スズの添加量を増加させてもそれ以上耐摩耗性を向上させることはできなかった。これは出発原料のTiO₂ゾル（結晶径0.01 μ m）と酸化スズゾル（結晶径0.01 μ m）と
- 15 の粒径比がほぼ等かったためと考えられる。

- 第69図に薄膜中における酸化スズの重量比に対する光活性の変化を示す。比較のため良好な抗菌性および防臭特性を示すルチル型TiO₂にCuを担持した試料の Δ PHおよび非常に良好な抗菌性および防臭特性を示すアナターゼ型TiO₂試料の Δ PHも合わせて示した。酸化スズを添加したルチル型
- 20 TiO₂の Δ PHは、今回はアナターゼ型TiO₂試料の Δ PHにもルチル型TiO₂にCuを担持した試料の Δ PHにもはるかに及ばなかった。

(実施例57)

- 結晶径0.01 μ mのTiO₂ゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液に4～6重量%添加して懸濁液Aを作製した。別の容器に結晶径0.003
- 25 5 μ mの酸化スズゾルをPH11に調整したアンモニア水溶液に10重量%添加して懸濁液Bを作製した。懸濁液Aと懸濁液Bを所定の割合で混合させた後、15cm角のタイル基材表面にスプレー・コーティング法により塗布し、乾燥後850℃で2時間焼成して複合部材を得た。得られた複合部材におけるTiO₂の結晶型はルチル型であった。また薄膜中の酸化スズの重量比

は60%であった。また粉末X線回折で TiO_2 の格子定数を測定したところ、 TiO_2 格子中への酸化スズの固溶は認められなかった。この複合部材にさらに5重量%酢酸銅水溶液をスプレー・コーティング法により塗布後乾燥し、この後光還元（光源は20ワットB L Bランプ、光源から試料までの距離510cm、照射時間1分）して試料を得た。得られた試料について防臭特性 R_{30} を評価した。

ここで R_{30} は、以下に示す試験により求める。分解ガスにはメチルメルカプタンを用い、メチルメルカプタン初期濃度が2ppmに調整された直径26cm×高さ21cmの円筒形容器に試料を設置する。光照射時の防臭特性 $R_{30}(L)$ は、4WのB L B蛍光灯を試料から8cm離して光を30分照射し、メチルメルカプタンの濃度減少率を算出し求める。また暗時の防臭特性 $R_{30}(D)$ は、光を当てずに30分経過したときのメチルメルカプタンの濃度減少率を算出し求める。結果を（表26）に示す。なお比較のため実施例55および比較例56において作製した試料（酸化スズの重量比60%）についても合わせて試験した。（表26）よりCuを添加したことにより以下に示す効果があることが判明した。

（表26）

20

試料	$R_{30}(L)$	$R_{30}(D)$
実施例1	82	0
実施例2	97	92
比較例	32	0

25

（ SnO_2 の重量比はいずれも60%）

（表26）より、実施例53の試料と比較して $R_{30}(L)$ に若干の向上がみられた。これはCuによる電子捕捉効果によると考えられる。また実施例5

3 および比較例 5 4 の試料と比較して $R_{30}(D)$ が著しく向上した。この暗活性の向上は銅の触媒効果によると解される。

5 以上の説明により、基材表面に光触媒薄膜を形成した部材において、光触媒薄膜の TiO_2 成分がルチル型となる焼成温度で処理することにより、十分な緻密性および TiO_2 膜強度を持たせることができる。その際、ルチル型 TiO_2 以外に結晶径 $0.01 \mu m$ 未満の酸化スズがあると、光触媒薄膜の光触媒活性を向上させることができる。

さらに光触媒薄膜上に Cu 、 Ag 、 Pt 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Pd のうち少なくとも 1 種の金属を固定化することにより、電子捕捉作用により光触媒
10 活性をさらに向上させることができる。

産業上の利用可能性

以上のように、本発明に係る抗菌性、防汚製、脱臭性や NO_x 等の有害物質を分解する光触媒機能を有する多機能材は、壁材、タイル、ガラス、鏡、
15 循環濾過装置例えば水循環方式の人工的な滝や噴水の敷石として用いる石材、或いは便器、洗面台等の衛生陶器、MRSA 等の細菌の病院内における感染防止用の病院内器材、住宅設備機器、抗カビ器材、抗ウイルス器材等に用いるのに適している。

20

25

請 求 の 範 囲

1. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部は微細な光触媒
5 粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合することで構成されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
2. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部は光触媒粒子が
10 固相焼結にて結合することで構成されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
3. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部を構成する光触
15 媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
4. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部を構成する光触
20 媒粒子は互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、また少なくとも最表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
5. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層
25 は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部は微細な光触媒粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、更に光触媒粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

6. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部は光触媒粒子が固相焼結にて結合することで構成され、更に光触媒粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

5

7. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填され、更に光触媒粒子表面または間隙に充填された小さな粒子表面には電子捕捉粒子が

10 固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

8. 基材表面に光触媒機能を有する光触媒層が直接設けられ、この光触媒層は少なくとも表層部が外部に露出するとともに、この表層部を構成する光触媒粒子は互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、また少なくとも最表層

15 部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填され、更に光触媒粒子表面または間隙に充填された小さな粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

20 9. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部は微細な光触媒粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合することで構成されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

25

10. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部は光触媒粒子が固相焼結にて結合することで構成されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

- 1 1. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該
- 5 間隙よりも小さな粒子が充填されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
- 1 2. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層
- 10 に埋設され、また表層部を構成する光触媒粒子は互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、また少なくとも最表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
- 15 1 3. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部は微細な光触媒粒子が互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、更に光触媒粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
- 20
- 1 4. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部は光触媒粒子が固相焼結にて結合することで構成され、更に光触媒粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴と
- 25 する光触媒機能を有する多機能材。
- 1 5. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また前記また表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙

に、当該間隙よりも小さな粒子が充填され、更に光触媒粒子表面または間隙に充填された小さな粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

- 5 16. 基材表面にバインダ層を介して光触媒機能を有する光触媒層が設けられ、この光触媒層は表層部が外部に露出するとともに、下層部がバインダ層に埋設され、また表層部を構成する光触媒粒子は互いにポテンシャルエネルギーにて結合され、また少なくとも最表層部を構成する光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子が充填され、更に光触媒粒子表面または間隙に充填された小さな粒子表面には電子捕捉粒子が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

17. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層を構成する光触媒粒子は結晶質であることを特徴とする光触媒機能
15 能を有する多機能材。

18. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層を構成する光触媒粒子はアナターゼ型 TiO_2 であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。
20

19. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層を構成する光触媒粒子はルチル型 TiO_2 であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

20. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層の表層部の気孔率は20%未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

21. 請求項19に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触

媒層の表層部の開気孔の最大幅は $0.04\mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

22. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層の表層部の気孔率は10%以上40%未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

23. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層を構成する粒子の径は、 $0.1\mu\text{m}$ 未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

24. 請求項1乃至16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層を構成する粒子の径は $0.1\mu\text{m}$ 以上、光触媒層の厚さは $0.5\mu\text{m}$ 以上且つ光触媒層を構成する粒子間にはネック部が形成されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

25. 請求項3、請求項4、請求項7、請求項8、請求項11、請求項12、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層の表層部の気孔率は10%以上40%未満で、この気孔内に粒径 $0.1\mu\text{m}$ 未満の粒子が担持されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

26. 請求項9乃至請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記基材表面に形成されるバインダ層は非晶質層であり、この非晶質バインダ層と光触媒層はその間に連続的に双方の成分の濃度が変化する中間層を有することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

27. 請求項26に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記中間層の厚さを光触媒層の厚さの $1/3$ 以上としたことを特徴とする光触媒機能

を有する多機能材。

28. 請求項9乃至請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記基材は低融点材料からなり、この低融点基材の表面に形成されるバインダ層は基材より融点の高い材料からなることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

29. 請求項28に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層はアルコキシドを出発材料として形成され、また前記低融点基材の軟化点は、当該アルコキシドの結晶化温度より高く、また前記中間層の軟化点はアルコキシドの結晶化温度と同等かそれよりも高いことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

30. 請求項3、請求項4、請求項7、請求項8、請求項11、請求項12、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子間に形成される間隙に充填される粒子の粒径は0.01 μm 未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

31. 請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項13、請求項14、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記電子捕捉粒子はCu、Ag、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu₂O、Ptのうちの少なくとも一種であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

32. 請求項3、請求項4、請求項7、請求項8、請求項11、請求項12、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層の表層部の気孔率は10%以上であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

33. 請求項3、請求項4、請求項7、請求項8、請求項11、請求項12、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層の表層部の気孔率は10%以上であり、且つ前記光触媒層の表層部にはCu、Ag、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu₂O、Ptのうちの少なくとも一種の金属が固定化されていることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

34. 請求項1乃至請求項8に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記基材は釉薬、無機ガラス、熱可塑性樹脂、半田等の熱可塑性材料からなるとともにシート状をなすことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

35. 請求項9乃至請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記バインダ層は釉薬、無機ガラス、熱可塑性樹脂、半田等の熱可塑性材料からなることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

36. 請求項3、請求項4、請求項7、請求項8、請求項11、請求項12、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子間に形成される間隙に充填される粒子の平均粒径は、光触媒粒子の平均粒径の4/5以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

37. 請求項36に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子の間隙に充填される粒子の光触媒粒子と充填粒子の合計量に対する量は、モル比で10%以上60%以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

38. 請求項36に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子の間隙に充填される粒子を構成する物質の蒸気圧は光触媒粒子を構成

する物質の蒸気圧よりも高く、光触媒粒子の間隙に充填される粒子は光触媒粒子間のネック部に凝集していることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

- 5 39. 請求項38に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子の間隙に充填される粒子は酸化スズであることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

40. 請求項36乃至請求項37に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子の間隙に充填される粒子は、Ag、Ag₂O、Cu、Cu₂O、Zn、Fe、Pt、Co、Pd、Cu₂O、Niのうちの少なくとも一種を含むことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

41. 請求項30に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子はルチル型TiO₂であり、光触媒粒子の間隙に充填される酸化スズ粒子の結晶径は0.01 μm未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

42. 請求項30に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒粒子はルチル型TiO₂であり、光触媒粒子の間隙に充填される酸化スズ粒子の結晶径は0.01 μm未満であり、更に光触媒層の上にCu、Ag、Fe、Co、Pt、Ni、Pd、Cu₂Oのうちの少なくとも一種であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

43. 請求項30に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記酸化スズの重量比が10%を超え80%未満であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

44. 請求項37乃至請求項39に記載の光触媒機能を有する多機能材にお

いて、前記光触媒粒子の間に充填される粒子は、光触媒活性を有することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

45. 請求項2、請求項6、請求項10または請求項14に記載の光触媒機能を有する多機能材において、固相焼結にて結合する光触媒粒子はアナターゼ型の酸化チタン粒子であり、酸化チタン粒子の間隔は焼結の前後において略等しく、且つ酸化チタン粒子間のネック部には酸化チタンよりも蒸気圧が高い物質が凝縮していることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

- 10 46. 請求項5、請求項6、請求項7、請求項8、請求項13、請求項14、請求項15または請求項16に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記光触媒層はルチル型 TiO_2 薄膜からなり、前記電子捕捉粒子はCu、Ag、Fe、Co、Pt、Ni、Pd、 Cu_2O のうちの少なくとも一種であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

15

47. 請求項46に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記ルチル型 TiO_2 薄膜は10%以上の気孔率を有する多孔質体であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

- 20 48. 請求項46に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記ルチル型 TiO_2 薄膜の厚さは0.1 μm 以上0.9 μm 以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

49. 請求項46に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記Cu
25 、Ag、Fe、Co、Pt、Ni、Pd、 Cu_2O のうちの少なくとも一種の粒子径は TiO_2 薄膜の気孔径よりも小さいことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

50. 請求項46乃至請求項49に記載の光触媒機能を有する多機能材にお

いて、前記TiO₂薄膜に固定化される物質はCuまたはCu₂Oの少なくとも一種であり、前記物質のTiO₂薄膜の単位面積当りの固定化量は0.12 μg/cm²以上1.2 μg/cm²以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

5 51. 請求項46乃至請求項49に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記TiO₂薄膜に固定化される物質はCuまたはCu₂Oの少なくとも一種であり、前記物質のTiO₂薄膜の単位面積当りの固定化量は0.7 μg/cm²以上であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

10 52. 請求項46乃至請求項49に記載の光触媒機能を有する多機能材において、前記TiO₂薄膜に固定化される金属はAgであり、このAgのTiO₂薄膜の単位面積当りの固定化量は0.05 μg/cm²以上1 μg/cm²以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

53. 請求項1乃至請求項52に記載の多機能材において、この多機能材は、水循環方式の人工的な滝や噴水の敷石として用いられるタイル、石材であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材。

15 54. 基材表面に光触媒層を形成した後、この光触媒層の表面に金属アルコキシドまたは有機金属塩を塗布し、次いで乾燥熱処理することで光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子を充填するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

20 55. 基材表面に光触媒層を形成した後、この光触媒層の表面に金属アルコキシドまたは有機金属塩を塗布し、次いで乾燥熱処理することで光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子を充填し、その後Cu、Ag、Zn、Fe、Co、Ni、Pd、Cu₂O、Ptのうちの少なくとも一種の金属イオンを含む水溶液を塗布し、光還元により金属粒子を析出固定化するよ
25 うにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

5 6. 熱可塑性基材上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記熱可塑性基材を軟化させて光触媒層の下層の一部を熱可塑性基材に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

5 7. 光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填され、光触媒粒子同士が互いに結合された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性基材上に光触媒粒子と前記粒径の小さな粒子をゾルまたは前駆体或いは懸濁液の状態で混合した混合物を塗布して光触媒層を形成し、この後、前記熱可塑性基材を軟化させて光触媒層の下層の一部を熱可塑性基材に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

10

5 8. 光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな金属粒子が充填され、光触媒粒子同士が互いに結合された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性基材上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記熱可塑性基材を軟化させて光触媒層の下層の一部を熱可塑性基材に埋設し、次いで熱可塑性基材を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子を含む溶液を塗布し、熱処理することで前記粒径の小さな金属粒子を光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

20 5 9. 光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな金属粒子が充填され、光触媒粒子同士が互いに結合された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性基材上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記熱可塑性基材を軟化させて光触媒層の下層の一部を熱可塑性基材に埋設し、次いで熱可塑性基材を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を

含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

60. 光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな金属粒子が充填され、光触媒粒子同士が互いに結合された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性基材上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化し、更に前記熱可塑性基材を軟化させて光触媒層の下層の一部を熱可塑性基材に埋設し、次いで熱可塑性基材を固化せしめることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

61. 請求項59または請求項60に記載の多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子の間隙に充填される金属粒子のイオンを含む溶液の金属種の少なくとも一種をCuとし、Cu担持量を $0.7 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とすることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

62. 請求項59または請求項60に記載の多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子の間隙に充填される金属粒子のイオンを含む溶液の金属種の少なくとも一種をAgとし、Ag担持量を $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以下とすることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

63. 請求項59または請求項60に記載の多機能材の製造方法において、前記紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化する前に、前記金属粒子のイオンを含む溶液を塗布された光触媒層を乾燥することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

6 4. 請求項 6 3 に記載の多機能材の製造方法において、前記金属粒子のイオンを含む溶液の溶媒がエタノールであることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

6 5. 請求項 5 6 乃至請求項 6 4 に記載の多機能材の製造方法において、熱可塑性基材上に光触媒層を形成するために、光触媒粒子のゾルまたは前駆体或いは懸濁液をスプレー・コーティングする際の熱可塑性基材の温度を 20℃以上 80℃未満とすることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

6 6. 請求項 5 6 乃至請求項 6 5 に記載の多機能材の製造方法において、この製造方法は光触媒粒子を熱可塑性基材上に塗布する工程の前工程として分散工程を備え、この分散工程における光触媒粒子となるべきゾルまたは前駆体
10 体を溶液中に分散させるための分散剤には、熱可塑性基材を軟化せしめるための熱処理温度より低温で気化する成分のみを使用することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

6 7. 請求項 5 6 乃至請求項 6 5 に記載の多機能材の製造方法において、この製造方法は光触媒粒子となるべき酸化チタンゾルを水熱法、硫酸法により
15 作製し、またこの酸化チタンゾルに対し、分散剤、界面活性剤等の表面処理剤を添加する前に、金属微粒子を酸化チタンゾルの粒子表面に固定化させることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

20 6 8. 基材表面に熱可塑性材料からなるバインダ層を形成し、次いで、このバインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

25 6 9. 熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に光触媒粒子からなる

光触媒層を形成し、このシート状バインダ層を基材表面に載置または貼着し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

70. 基材表面にバインダ層を形成し、その上にバインダ層に下層の一部が埋設されるように光触媒層を形成後、390nm以下の波長の光を1.7mW/cm²以上含む光を照射して、光触媒表面に付着した表面処理剤を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

71. 請求項70に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記バインダ層は軟化温度が300℃未満の熱可塑性材料からなり、前記バインダ層を基材に塗布し、さらにその上に光触媒粒子を塗布後、基材の軟化温度よりも低く、バインダ層の軟化温度よりも高い温度で熱処理することによりバインダを軟化させて、バインダ層に光触媒層の下層の一部が埋設されるように光触媒層を形成することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

15

72. 請求項70に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記バインダ層は熱硬化性材料からなり、前記バインダ層を硬化剤と混合して基材に塗布し、熱処理または放置により増粘させた後に光触媒粒子を塗布することによりバインダ層に光触媒層の下層の一部が埋設されるようにし、この後熱処理により硬化させることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

73. 基材表面に、主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を形成後、390nm以下の波長の光を1.7mW/cm²以上含む光を照射して、光触媒粒子上の熱硬化性樹脂を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気

25

に露出させることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

7 4. 基材表面に、熱硬化性樹脂層または光硬化性樹脂を介して主として光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層を形成後、390 nm以下の波長の光を1.7 mW/cm²以上含む光を照射して、光触媒粒子上の熱硬化性樹脂を優先的に分解、気化させて光触媒粒子を外気に露出させることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

5 7 5. 請求項73または請求項74に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子と熱硬化性樹脂からなる層中の熱硬化性樹脂は、シロキサン樹脂、フッ素樹脂の少なくとも1種からなることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

10 7 6. 請求項70乃至請求項74に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、光触媒機能を有する多機能材の表面には間隙を形成し、この間隙にその間隙よりも小さな粒子を充填することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

15 7 7. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、基材表面に熱可塑性材料からなるバインダ層を形成し、次いで、このバインダ層の上に光触媒粒子と前記粒径の小さな粒子をゾルまたは前駆体或いは懸濁液の状態で混合した混合物を塗布して光触媒層を形成し、この後
20 、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

7 8. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒
25 子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この

方法は、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に、光触媒粒子と前記粒径の小さな粒子をゾルまたは前駆体或いは懸濁液の状態で混合した混合物を塗布して光触媒層を形成し、この光触媒層を形成したシート状バインダ層を基材表面に載置または貼着し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いで固化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

79. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、基材上に熱可塑性材料からなるバインダ層を形成し、次いで、このバインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな粒子を含む溶液を塗布し、熱処理することで前記粒径の小さな粒子を光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

80. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、次いでこの光触媒層を形成したシート状バインダ層を基材表面に載置または貼着し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな粒子を含む溶液を塗布し、熱処理することで前記粒径の小さな粒子を光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

81. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、基材表面に熱可塑性材料からなるバインダ層を形成し、次いで、こ

のバインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

- 8 2. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、次いでこの光触媒層を形成したシート状バインダ層を基材表面に載置または貼着し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめ、更に光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

- 8 3. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この方法は、基材表面に熱可塑性材料からなるバインダ層を形成し、次いで、このバインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化し、更に前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

- 8 4. 互いに結合された光触媒粒子の間隙にこの間隙よりも粒径の小さな粒子が充填された光触媒機能を有する多機能材を製造する方法であって、この

方法は、熱可塑性材料からなるシート状バインダ層の上に光触媒粒子からなる光触媒層を形成し、この光触媒層に前記粒径の小さな金属粒子のイオンを含む溶液を塗布し、この後紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元して光触媒粒子に固定化し、更に光触媒層を形成したシート状バインダ層を基材表面に載置または貼着し、この後、前記バインダ層を軟化させて光触媒層の下層の一部をバインダ層に埋設し、次いでバインダ層を固化せしめることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

5 85. 請求項83または請求項84に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子はZnOであり、この光触媒粒子の間に充填される金属粒子はAgまたはAg₂Oであることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

10 86. 請求項77乃至請求項85に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子の間に充填される金属のイオンとの間で不溶性で無色または白色の塩を形成する塩類を含む溶液を、光触媒層に接触せしめ、この後紫外線を含む光を照射するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

15

87. 請求項68乃至請求項85に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子はTiO₂であり、バインダ層を軟化せしめるための熱処理温度は800℃以上1000℃以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

20

88. 請求項86に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子はTiO₂であり、この光触媒粒子の間に充填される金属粒子はAgであり、この金属のイオンとの間で不溶性で無色または白色の塩を形成する塩類を含む溶液はKI、KCl、FeCl₃等のハロゲン化物水溶液

25 であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

89. 請求項68乃至請求項88に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記バインダ層は基材の軟化温度よりも低い軟化温度を有するものを選定し、このバインダ層の軟化温度よりも20℃を越え320℃未満の範囲で且つ基材の軟化温度よりも低い雰囲気温度で加熱処理することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

90. 請求項68乃至請求項89に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、この製造方法は光触媒粒子をバインダ層上に塗布する工程の前工程として分散工程を備え、この分散工程における光触媒粒子となるべきゾルまたは前駆体或いは懸濁液を溶液中に分散させるための分散剤には、バインダ層を軟化せしめるための熱処理温度より低温で気化する成分のみを使用することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

10

91. 請求項68乃至請求項90に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒粒子の比重を δt 、前記バインダ層の比重を δb とした場合、 $0 \leq \delta t - \delta b \leq 3$ 、0であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

15

92. 基材表面にバインダ層を形成し、次いで表層部がバインダ層から露出し下層部がバインダ層に埋設される光触媒層を形成した後、この光触媒層の表面に金属アルコキシドまたは有機金属塩を塗布し、次いで乾燥熱処理することで光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子を充填

20 するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

93. 基材表面にバインダ層を形成し、次いで表層部がバインダ層から露出し下層部がバインダ層に埋設される光触媒層を形成した後、この光触媒層の表面に金属アルコキシドまたは有機金属塩を塗布し、次いで乾燥熱処理する

25 ことで光触媒粒子間に形成される間隙に、当該間隙よりも小さな粒子を充填

し、この後、Ni、Pd、Ptのうちの少なくとも一種の金属イオンを含む水溶液を塗布し、光還元により金属粒子を析出固定化するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

9 4. 請求項5 4、請求項5 5、請求項9 2または請求項9 3に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒層の表面に塗布する金属アルコキシドはTiアルコキシドであり、このTiアルコキシドの塗布量は TiO_2 に換算して $10 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ 以上 $100 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

9 5. 請求項5 4、請求項5 5、請求項9 2または請求項9 3に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒層の表面に塗布する金属アルコキシドはTiアルコキシドであり、このTiアルコキシドの熱処理温度は 400°C 以上 800°C 以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

9 6. 請求項5 4、請求項5 5、請求項9 2または請求項9 3に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記光触媒層の表面に塗布する金属アルコキシドはTiアルコキシドであり、塗布液中のTiアルコキシドに対する塩酸量は1重量%以上10重量%以下であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

9 7. 酸化チタンのゾルと酸化チタンよりも蒸気圧が高い物質のゾルとを混合し、この混合ゾルを基板上に塗布した後に、ルチル型への相転移温度以下の温度で焼結するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

9 8. 基材表面に光触媒活性を有する粒子と有色の金属微粒子を固定する工程、前記金属微粒子と溶液または気体を反応させて少なくとも金属微粒子表

面に無色または白色の塩を形成する工程からなることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

99. 請求項98に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記金属粒子と反応させる液体は、ハロゲン化塩溶液、過酸化水素水、オゾン水としたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

100. 請求項98に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記金属粒子と反応させる気体は、酸素、オゾンとしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

101. 請求項98に記載の光触媒機能を有する多機能材の製造方法において、前記金属粒子と反応させる液体または気体は、酸化剤であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

102. 基板表面にルチル型 TiO_2 薄膜を形成し、次いでこの薄膜上にNi、Pd、Ptのうち少なくとも一種の金属塩の水溶液または金属塩のエタノール溶液を塗布し、この後、紫外線を含む光を照射して金属イオンを還元してルチル型 TiO_2 薄膜に金属を固定化するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

103. 請求項102に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記ルチル型 TiO_2 薄膜は10%以上の気孔率を有する多孔質体であることを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

104. 請求項102に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記紫外線を含む光を照射して行なう金属イオンの還元は、塗布した金属塩の水溶液または金属塩のエタノール溶液を乾燥せしめた後に行なうようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

105. 請求項102に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記ルチル型 TiO_2 薄膜は基板表面にバインダ層を介して形成することを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

106. 請求項105に記載の光触媒薄膜の形成方法において、前記ルチル型 TiO_2 薄膜の厚みを $0.1\mu\text{m}\sim 0.9\mu\text{m}$ としたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

5

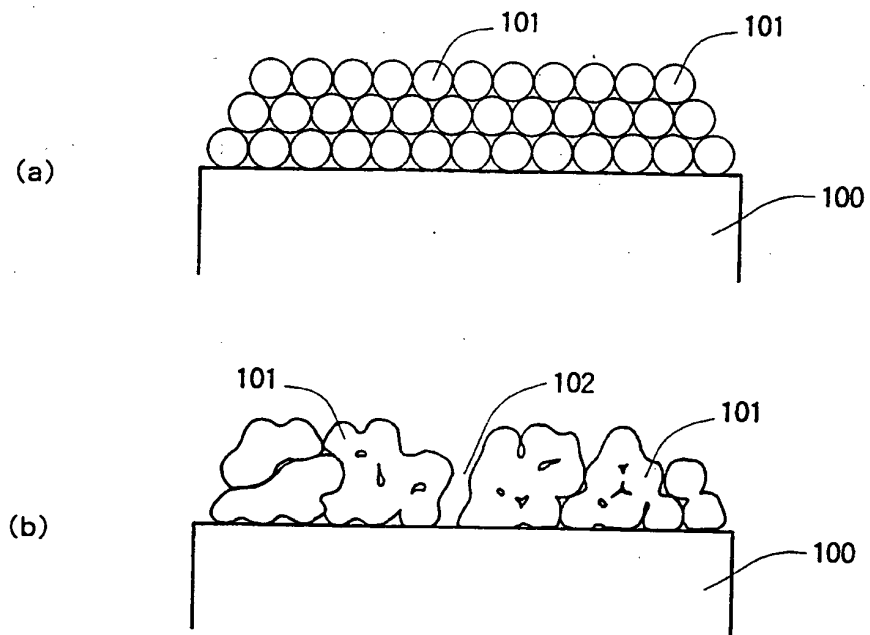
107. 基板表面にルチル型 TiO_2 薄膜を形成し、次いでこの薄膜上にCu塩水溶液を塗布し、この後、紫外線を含む光を照射してCuイオンを還元してルチル型 TiO_2 薄膜にCu金属を $1.2\mu\text{g}/\text{cm}^2\sim 10\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 固定化するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

108. 基板表面にルチル型 TiO_2 薄膜を形成し、次いでこの薄膜上にAg塩水溶液を塗布し、この後、紫外線を含む光を照射してAgイオンを還元してルチル型 TiO_2 薄膜にAg金属を $0.1\mu\text{g}/\text{cm}^2\sim 1\mu\text{g}/\text{cm}^2$ 固定化するようにしたことを特徴とする光触媒機能を有する多機能材の製造方法。

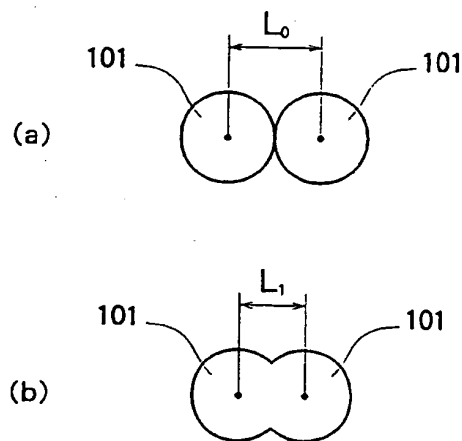
10

15

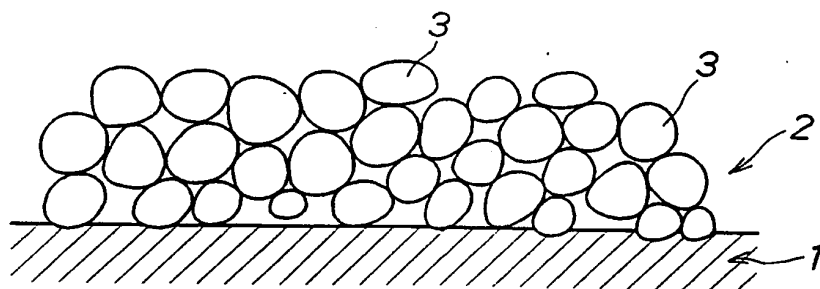
【第 7 図】



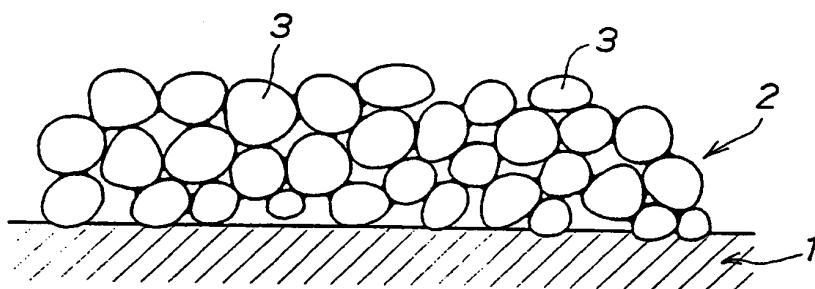
【第 2 図】



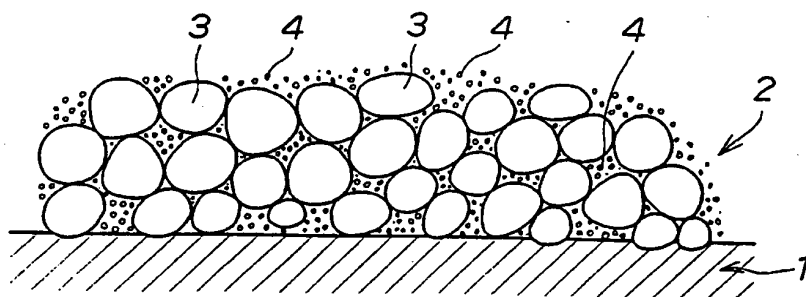
【第3図】



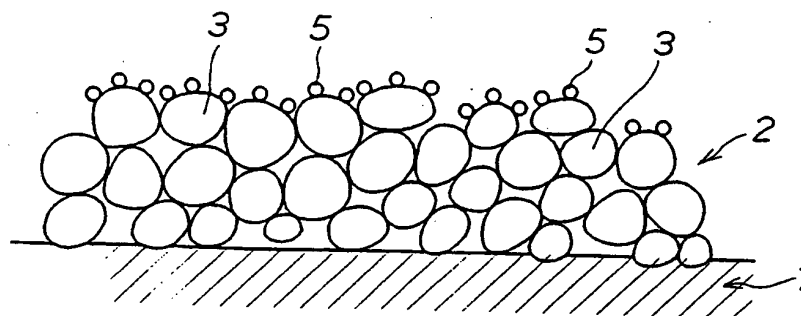
【第4図】



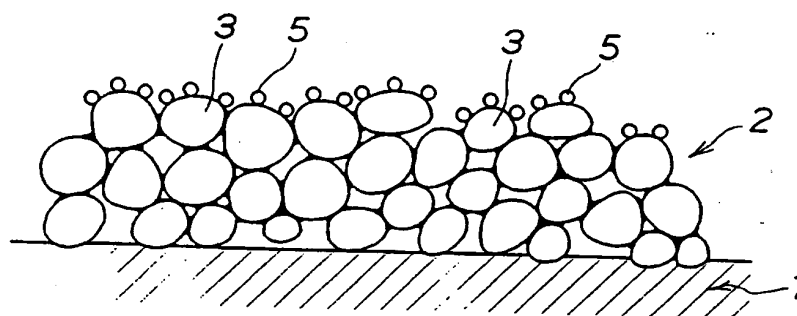
【第5図】



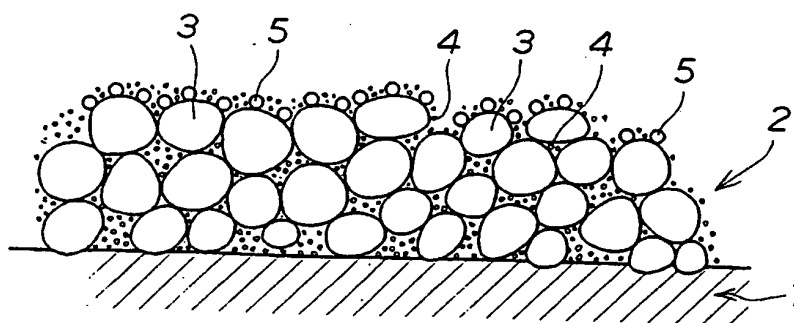
【第6図】



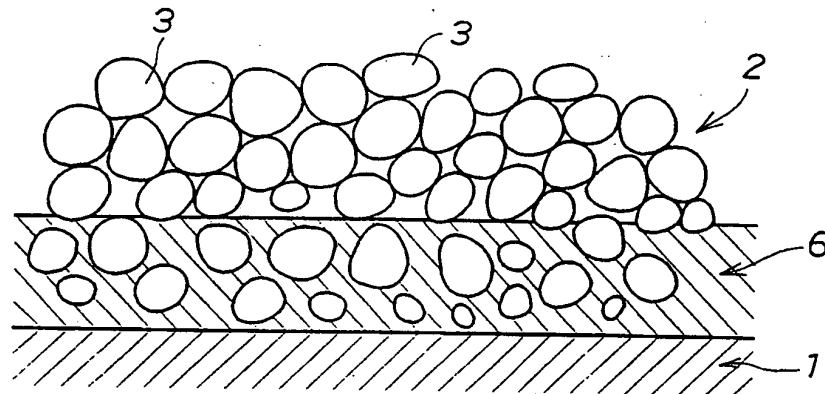
【第7図】



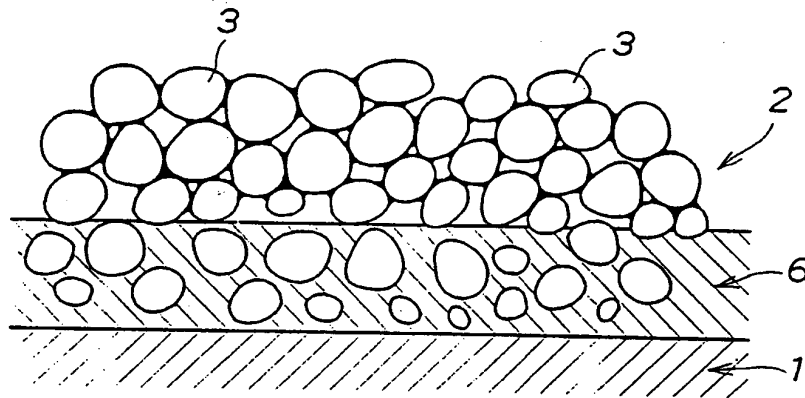
【第8図】



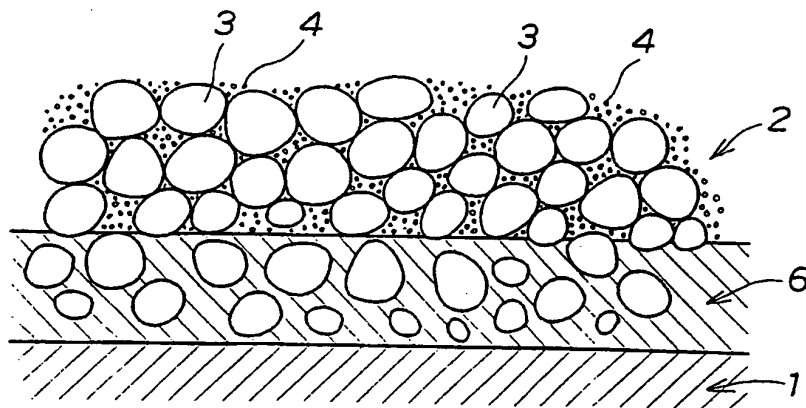
【第9図】



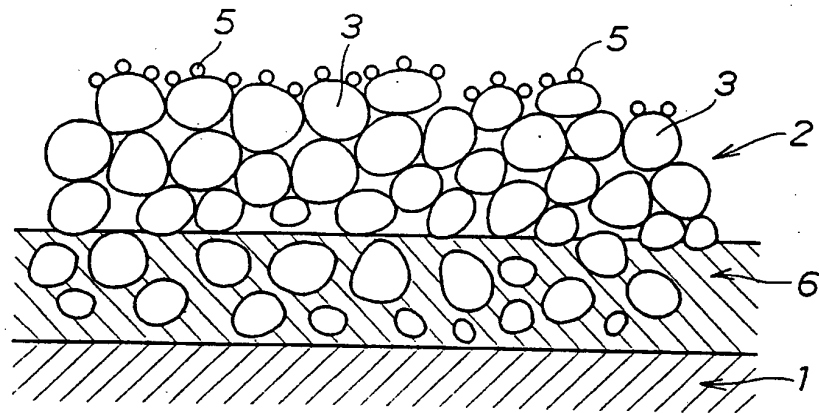
【第10図】



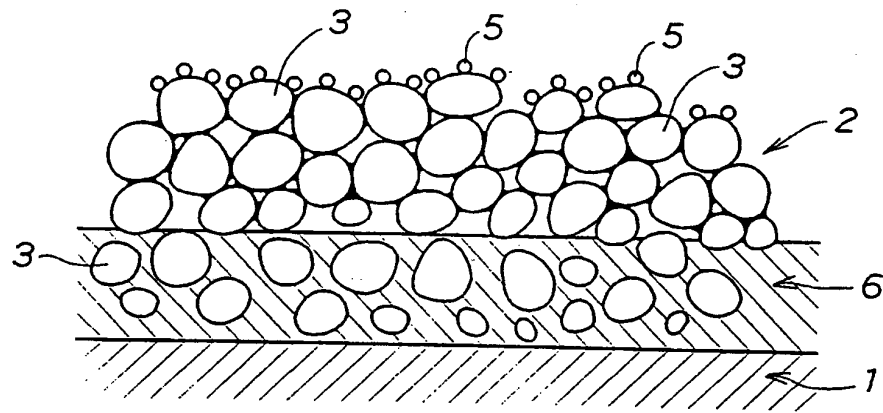
【第11図】



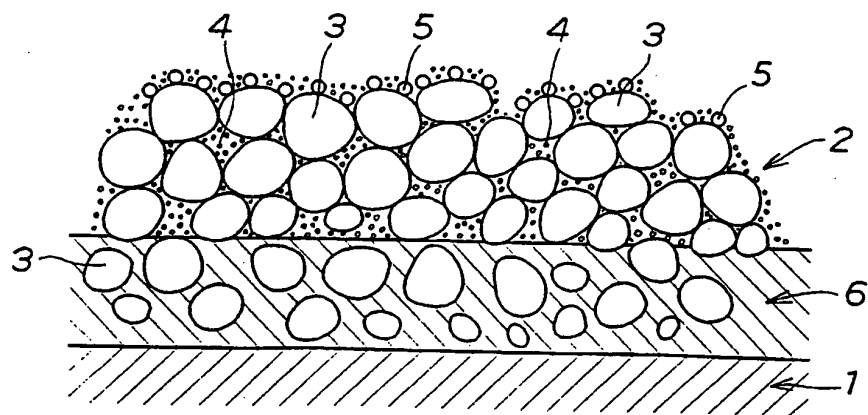
【第12図】



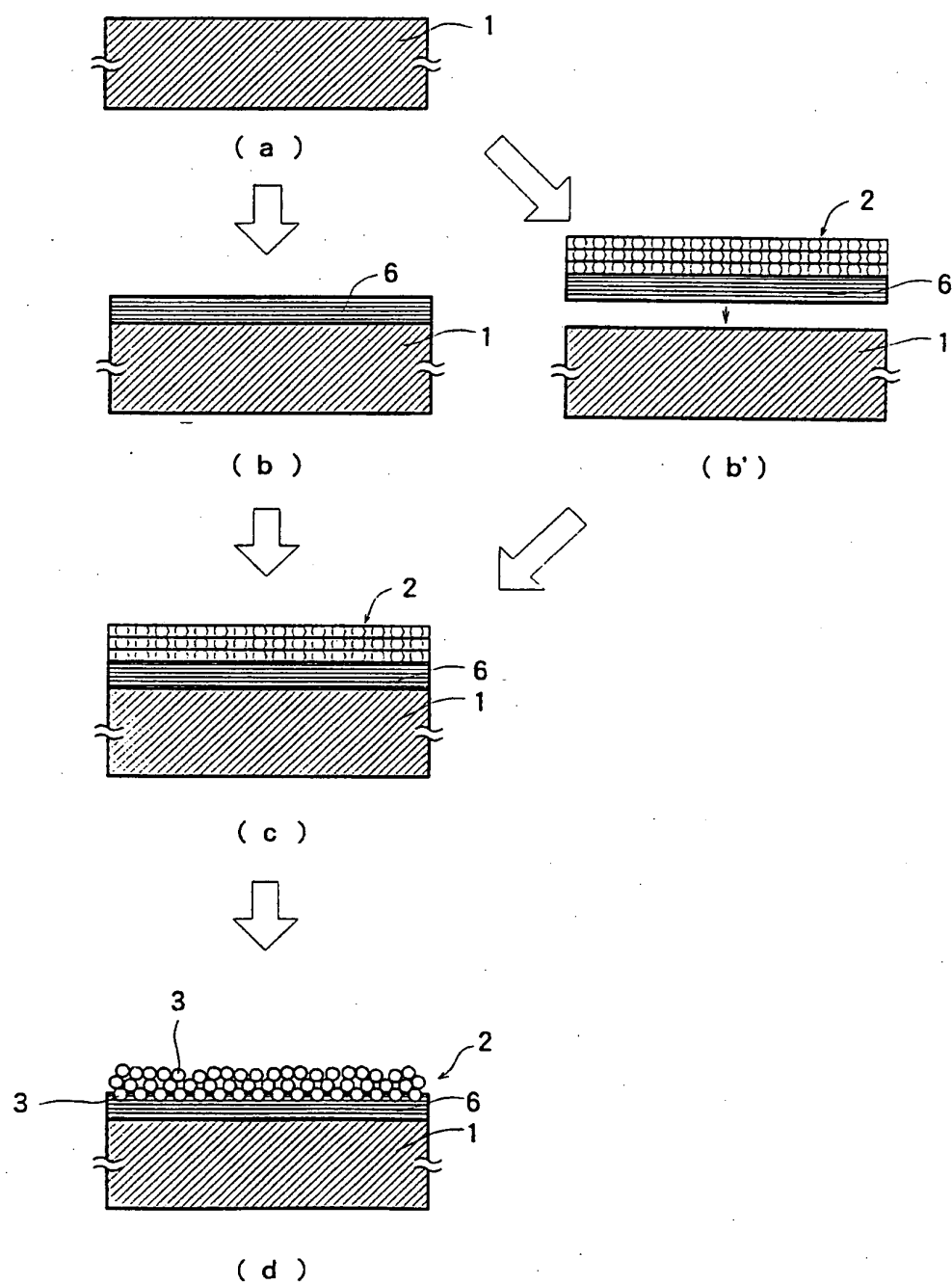
【第13図】



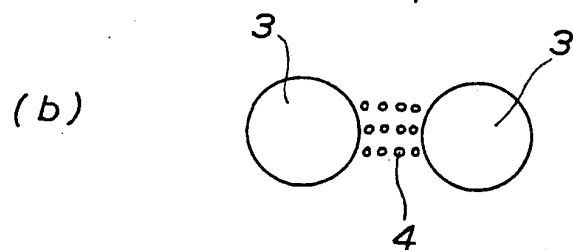
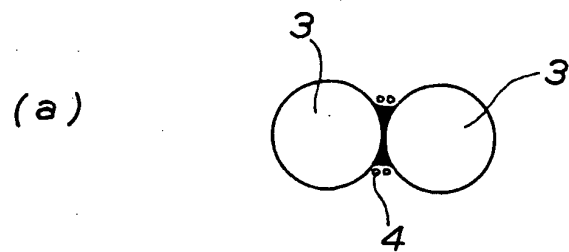
【第14図】



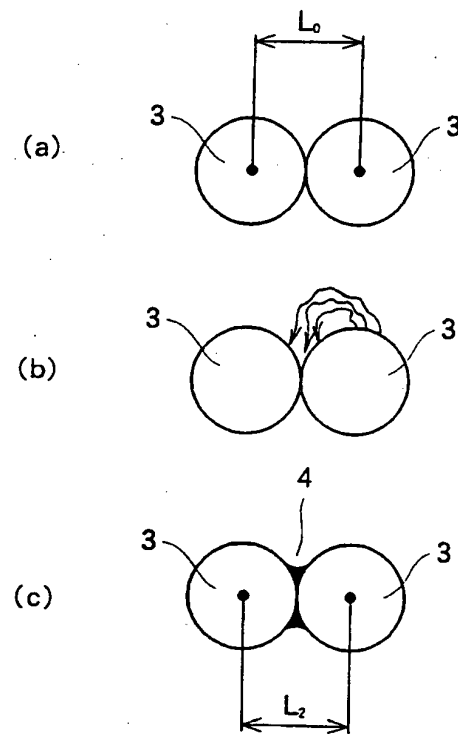
【第15図】



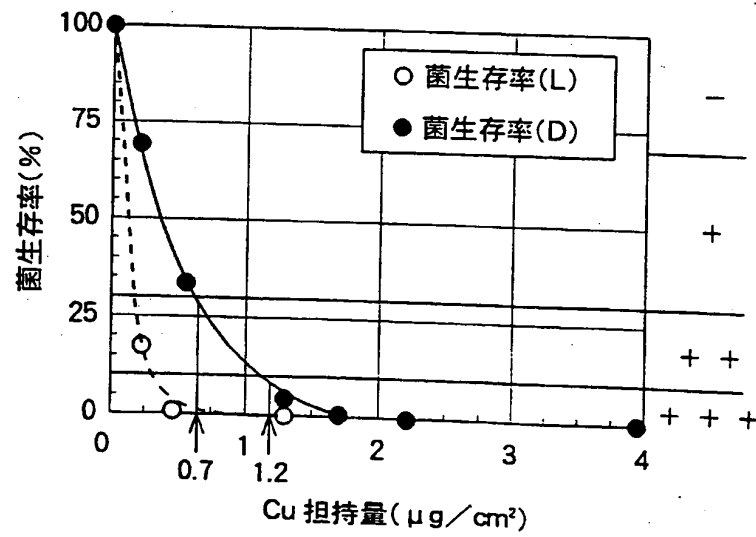
【図 16】



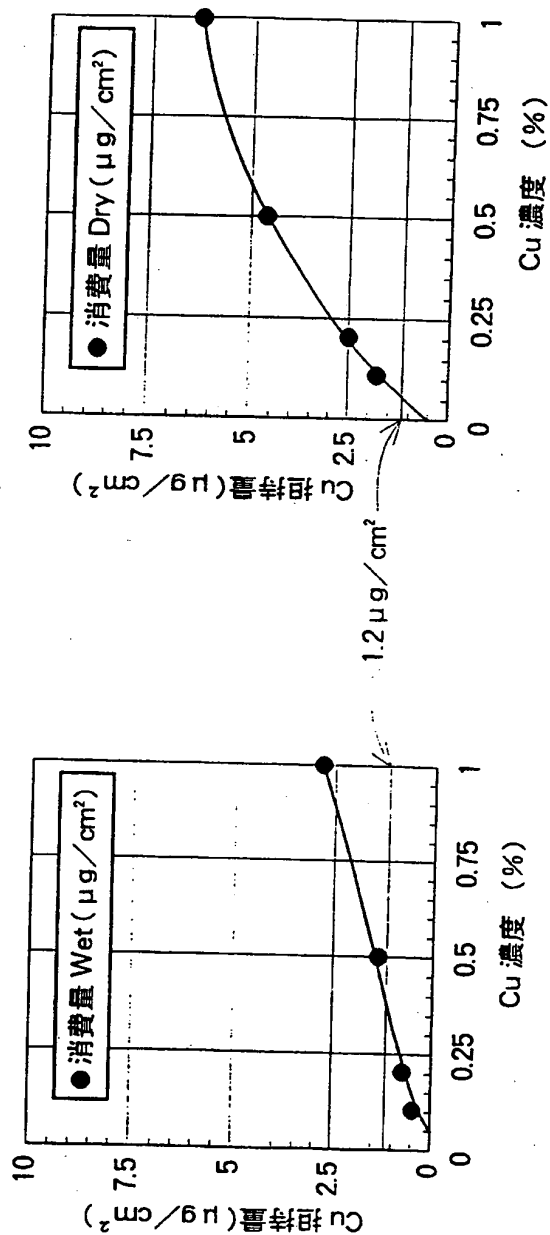
【第17図】



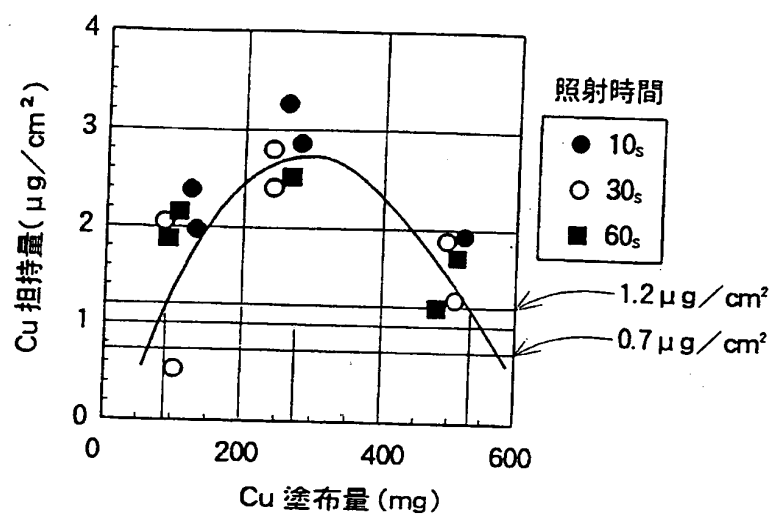
【第18図】



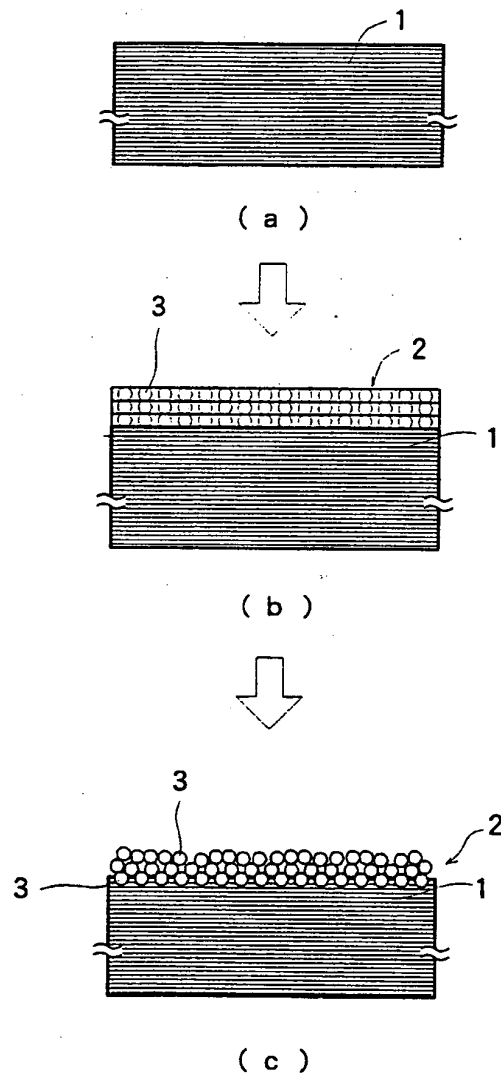
【第19図】



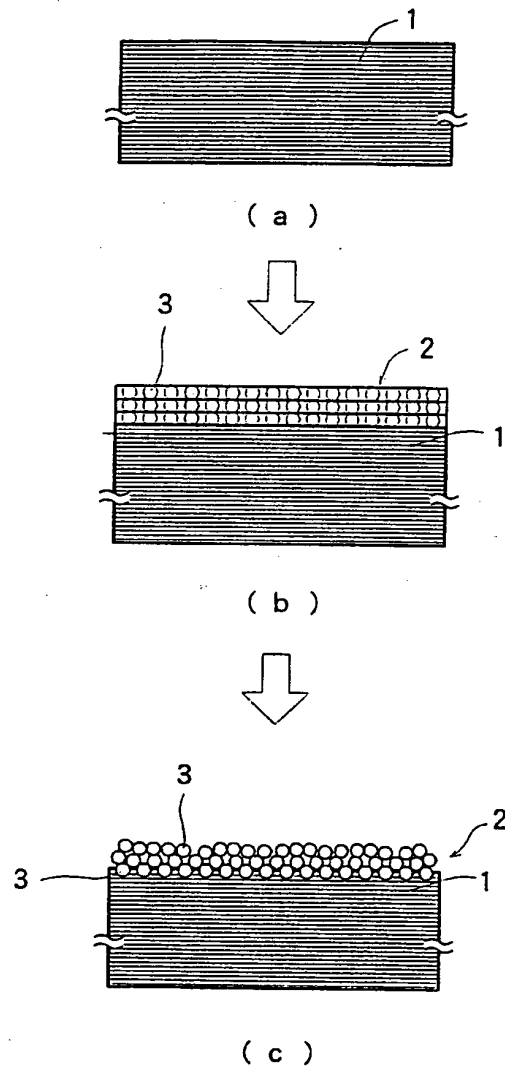
【第20図】



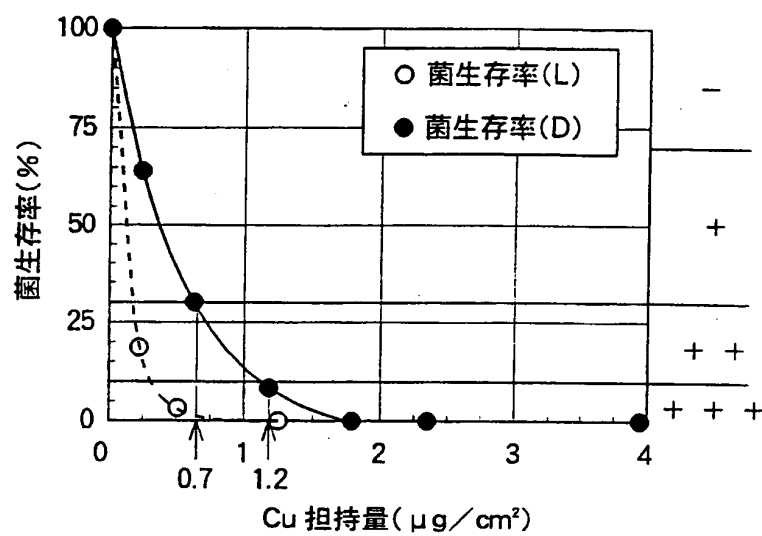
【第21図】



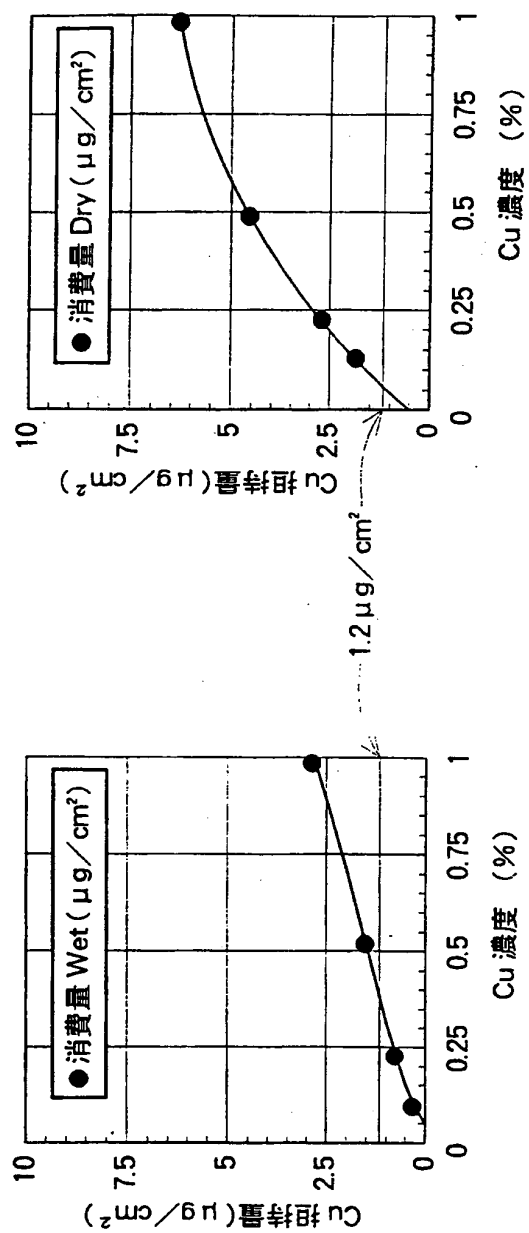
【第22図】



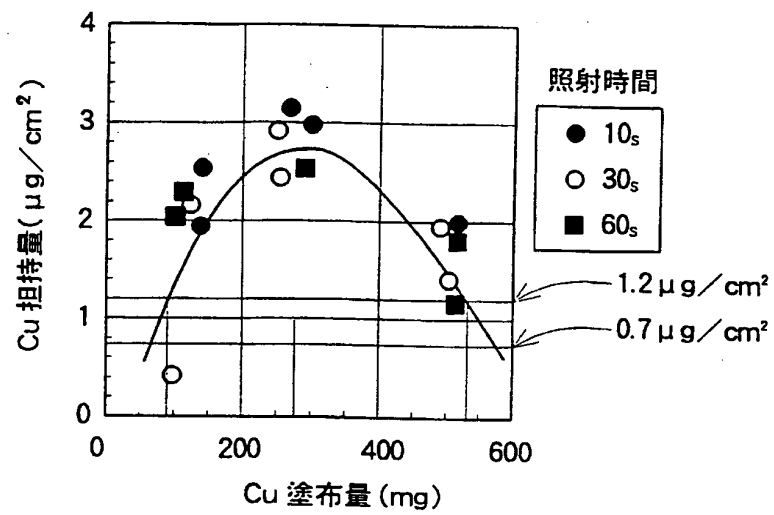
【第 23 図】



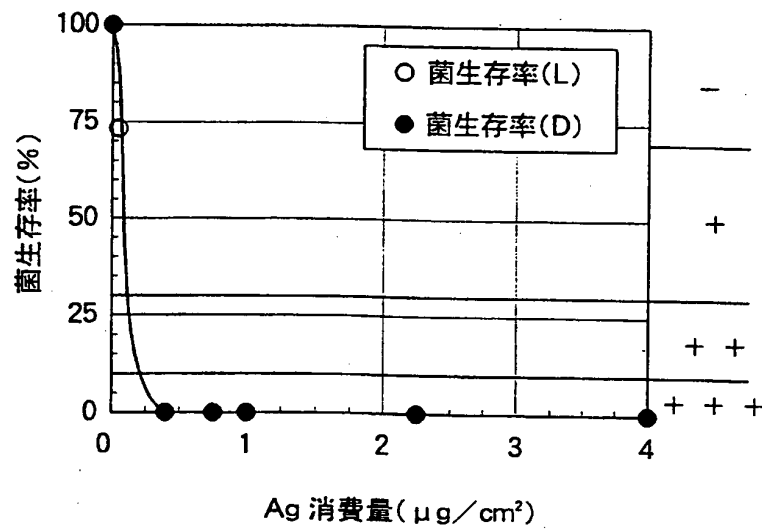
【第24図】



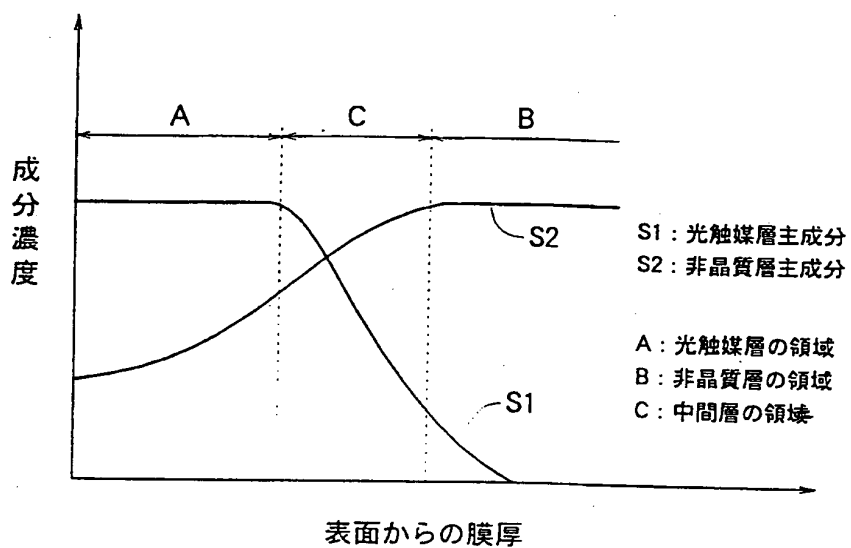
【第25図】



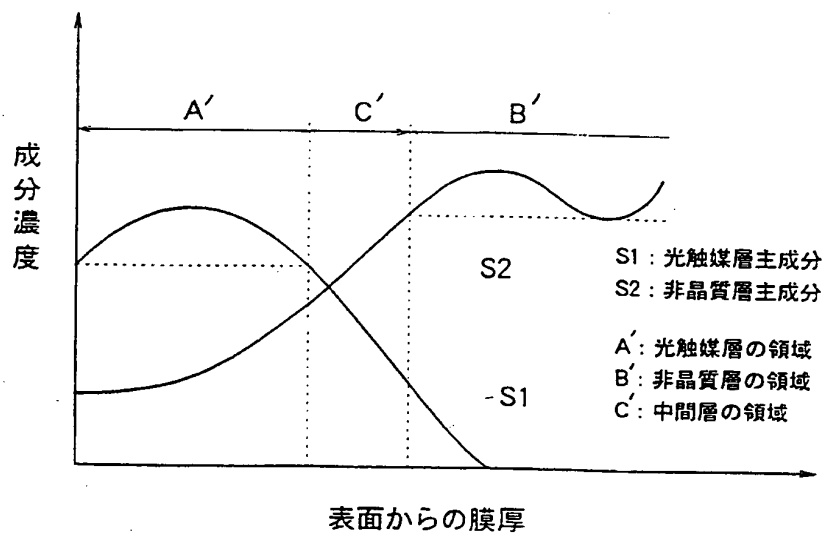
【第26図】



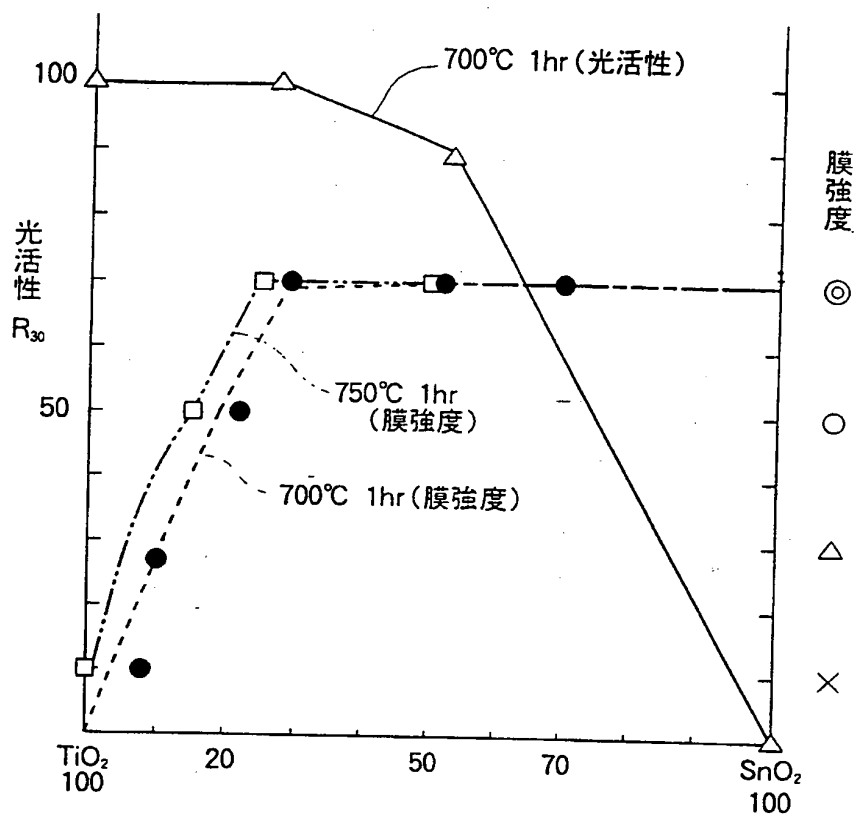
【第27図】



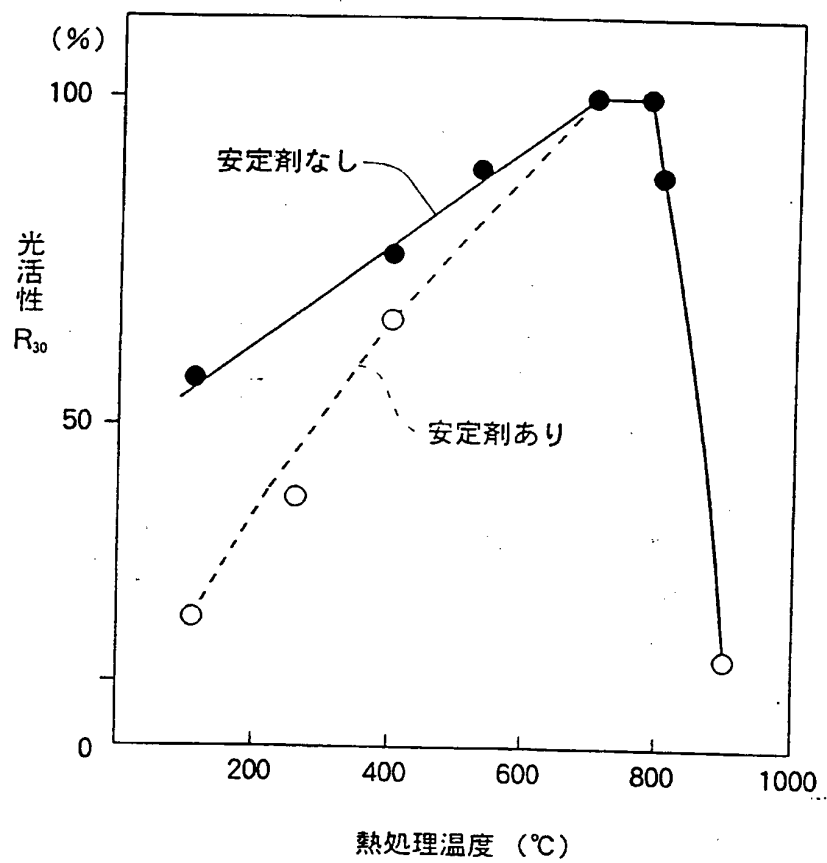
【第28図】



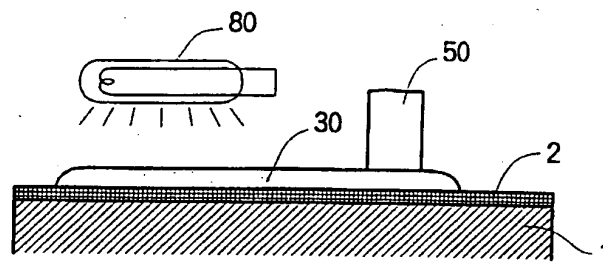
【第29図】



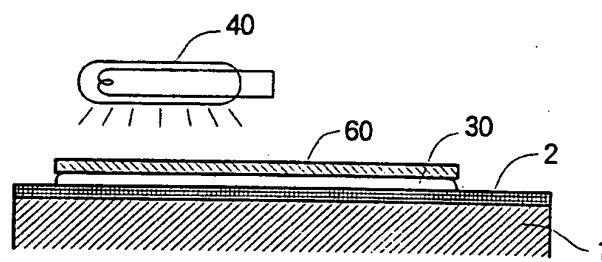
【第30図】



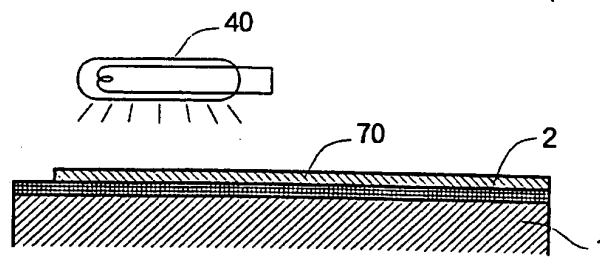
【第31図】



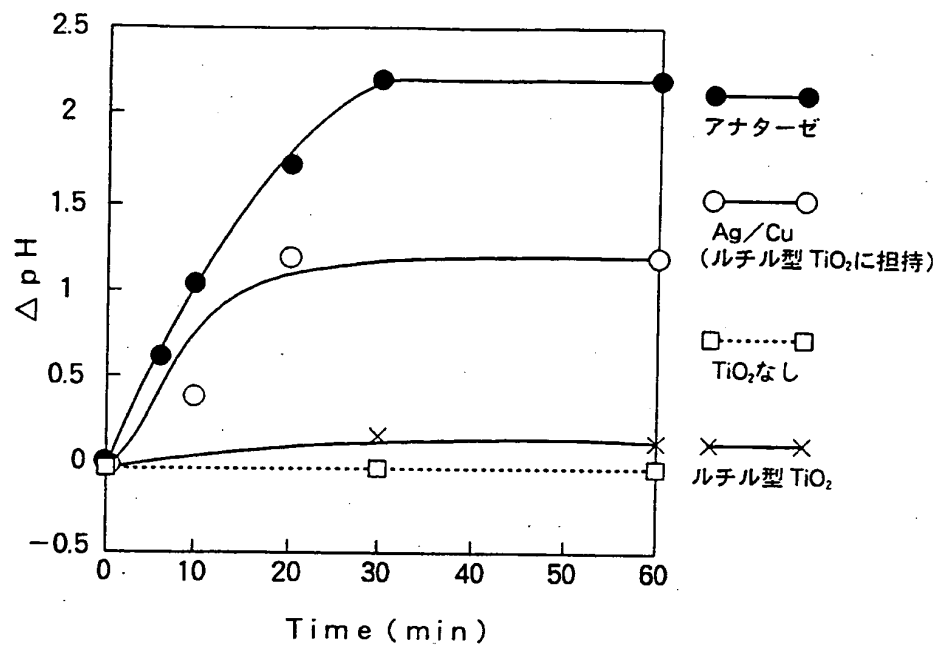
【第32図】



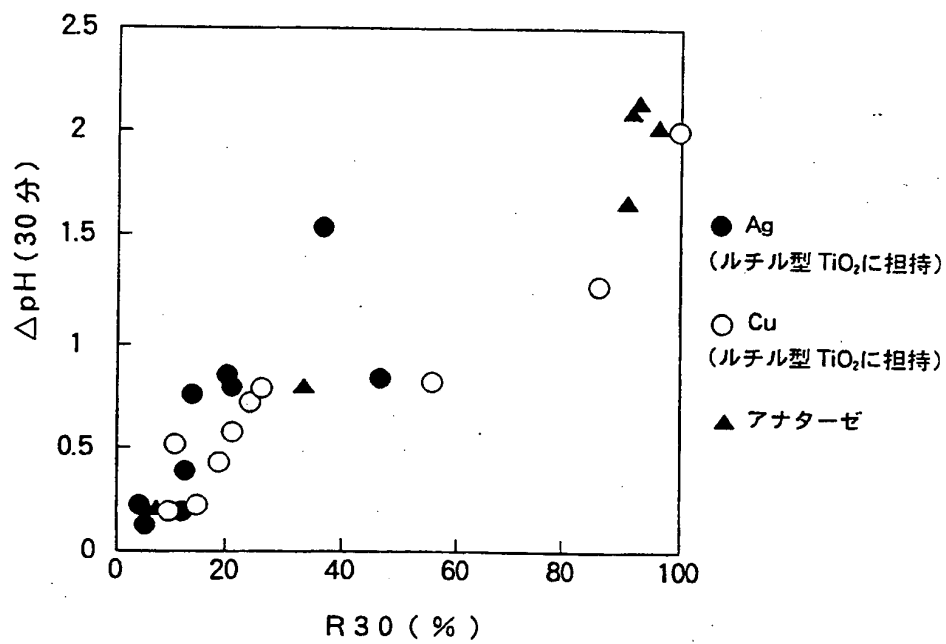
【第33図】



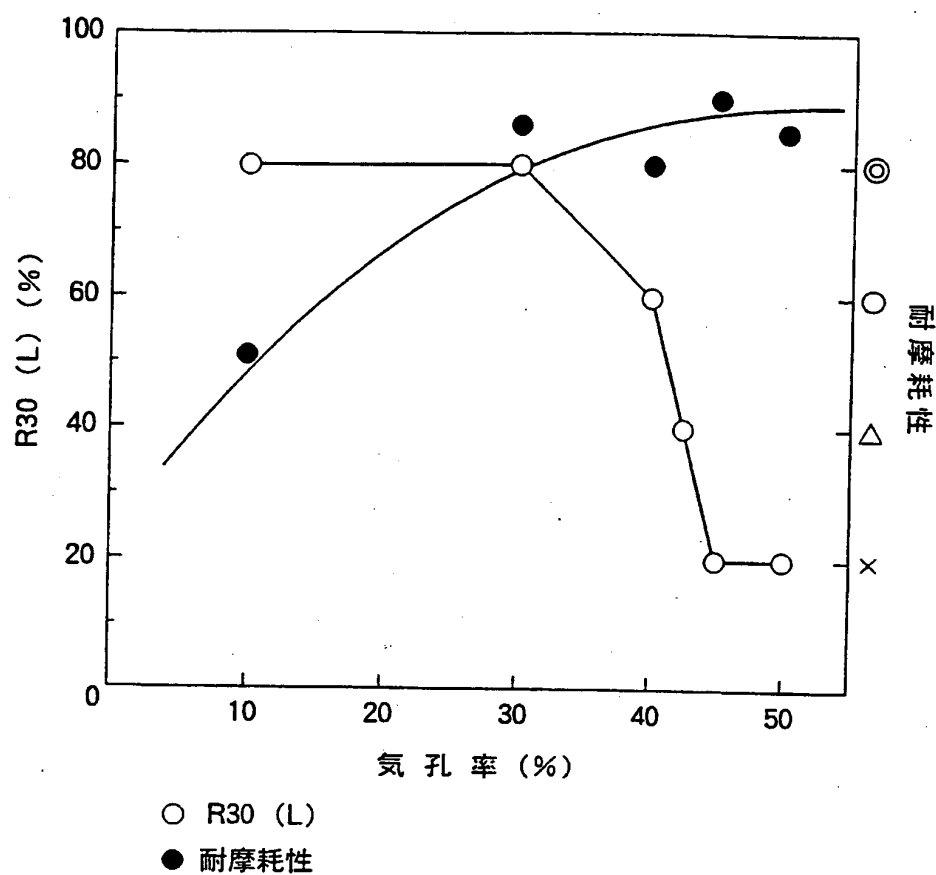
【第34図】



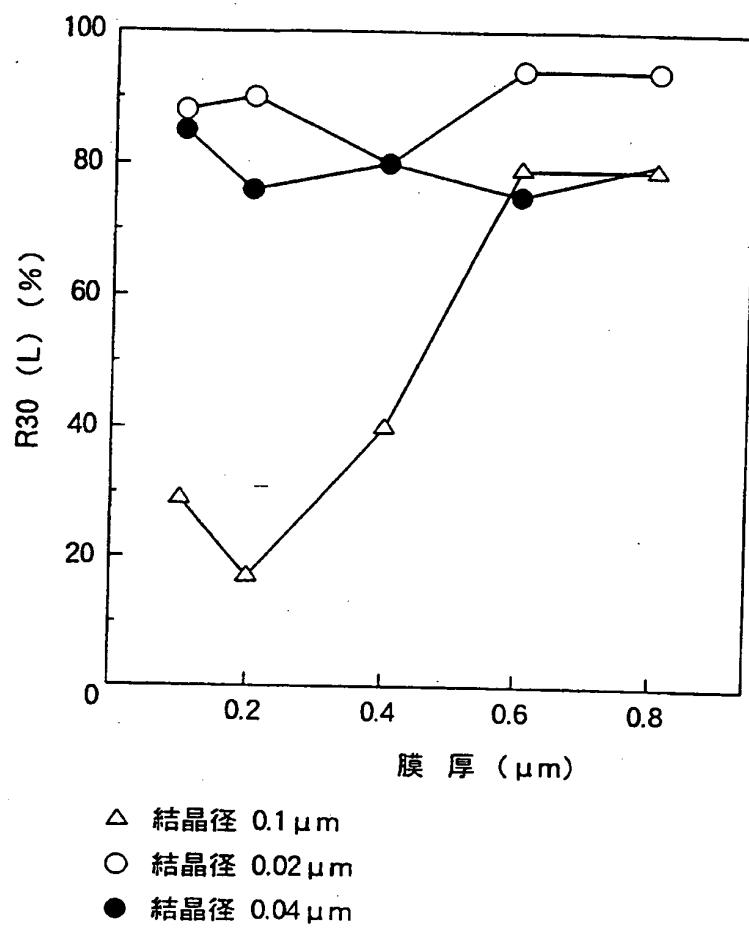
【第35図】



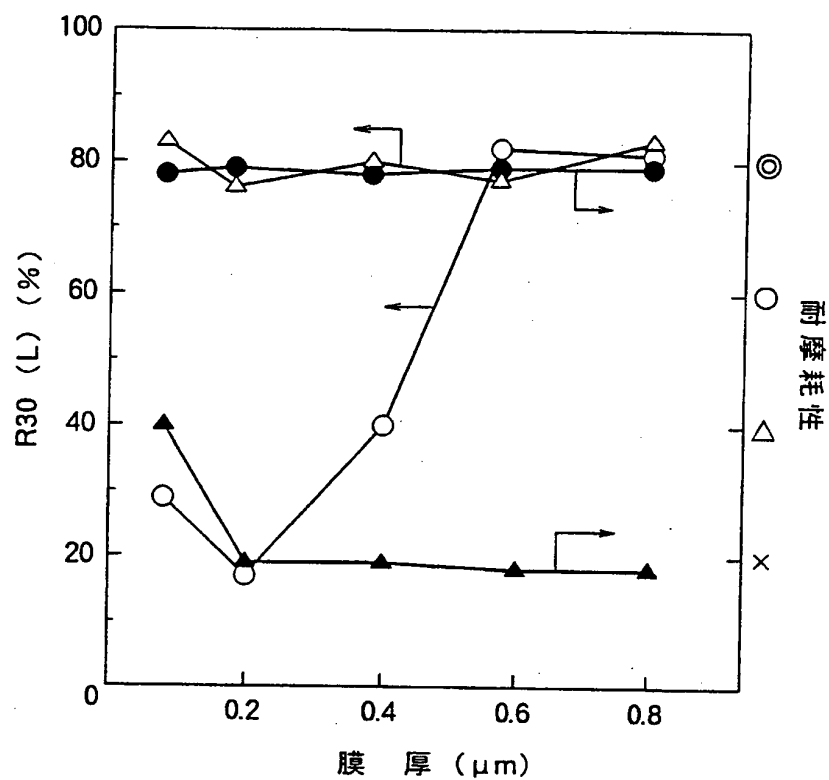
【第36図】



【第37図】

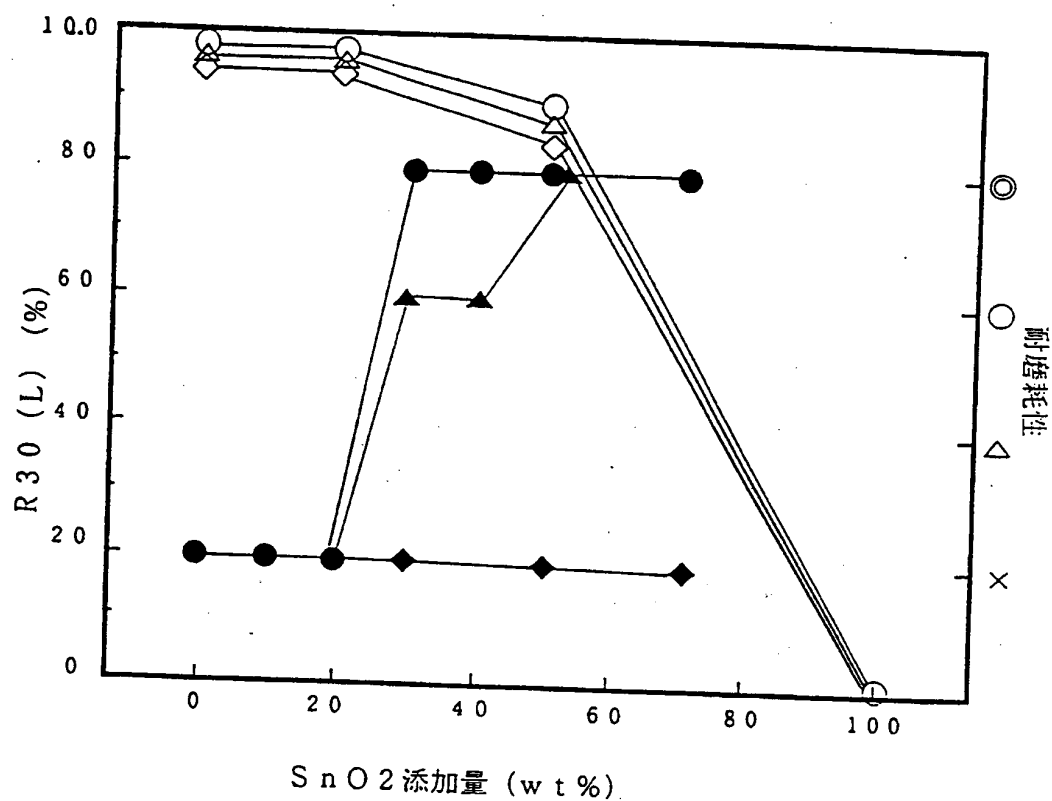


【第 38 図】



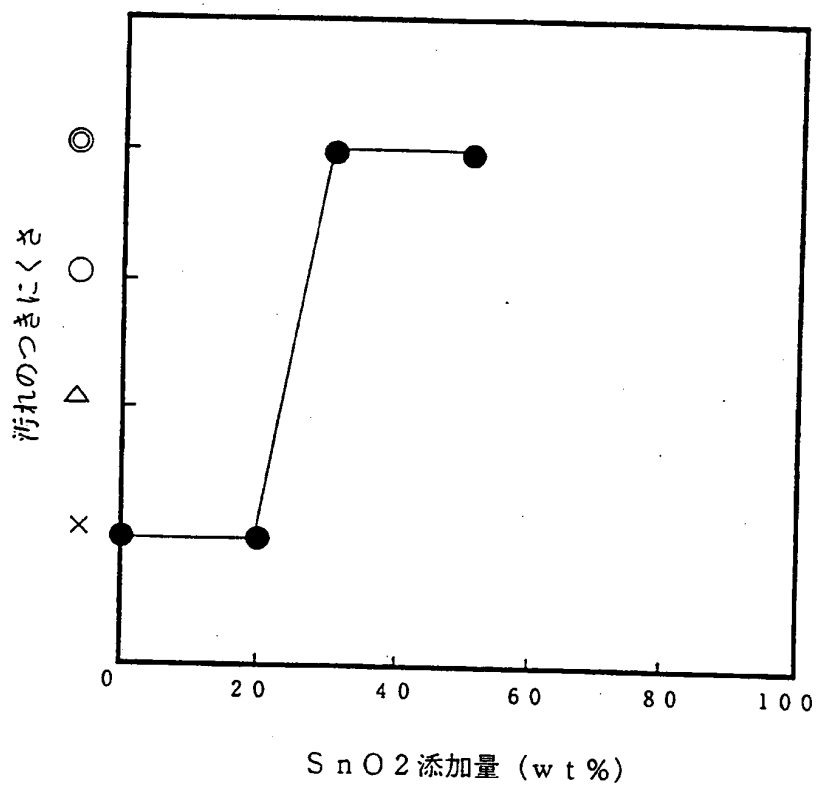
- 結晶径 0.1 μm (ネック部有り) の R30
- 結晶径 0.1 μm (ネック部有り) の耐剝離性
- △ 結晶径 0.04 μm (ネック部観察されず) の R30
- ▲ 結晶径 0.04 μm (ネック部観察されず) の耐剝離性

【第39図】

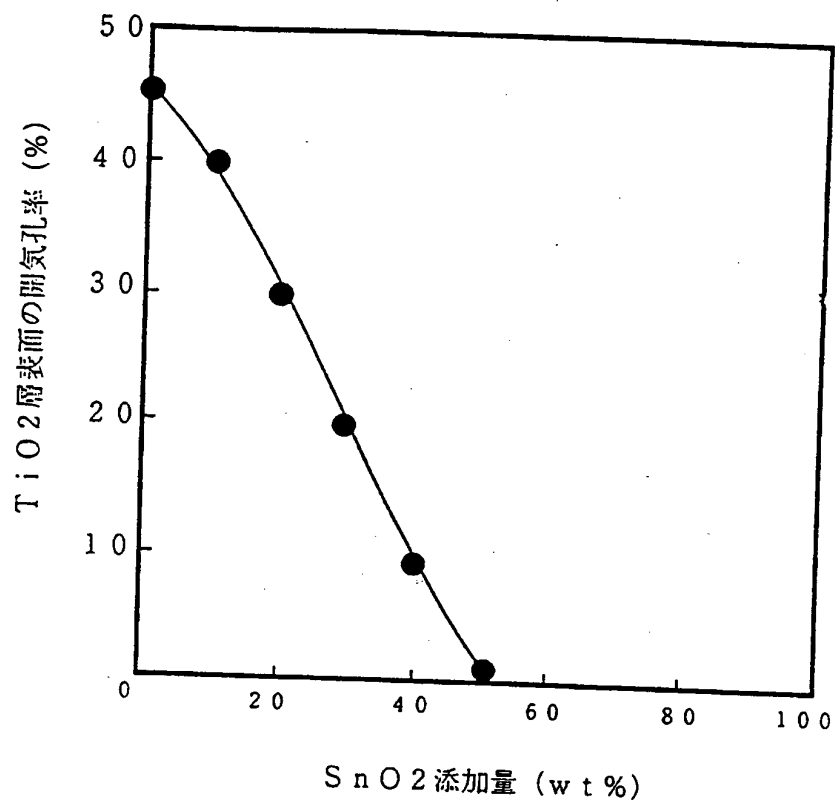


- SnO₂ ゾル結晶径 0.0035 μm の R30
- SnO₂ ゾル結晶径 0.0035 μm の 耐摩耗性
- △ SnO₂ ゾル結晶径 0.0080 μm の R30
- ▲ SnO₂ ゾル結晶径 0.0080 μm の 耐摩耗性
- ◇ SnO₂ ゾル結晶径 0.01 μm の R30
- ◆ SnO₂ ゾル結晶径 0.01 μm の 耐摩耗性

【第40図】

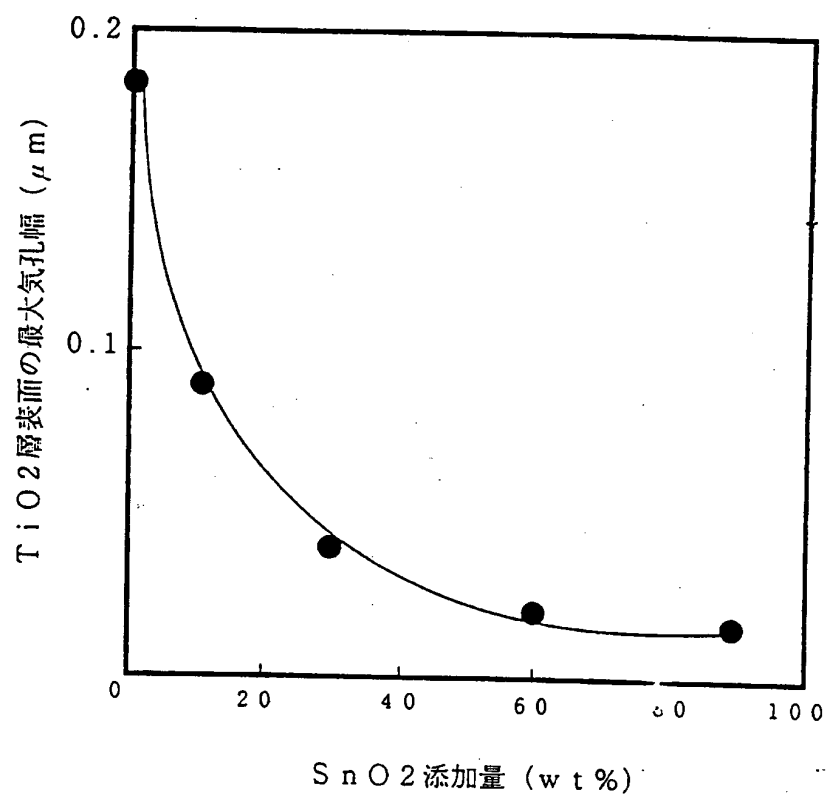


【第41 図】

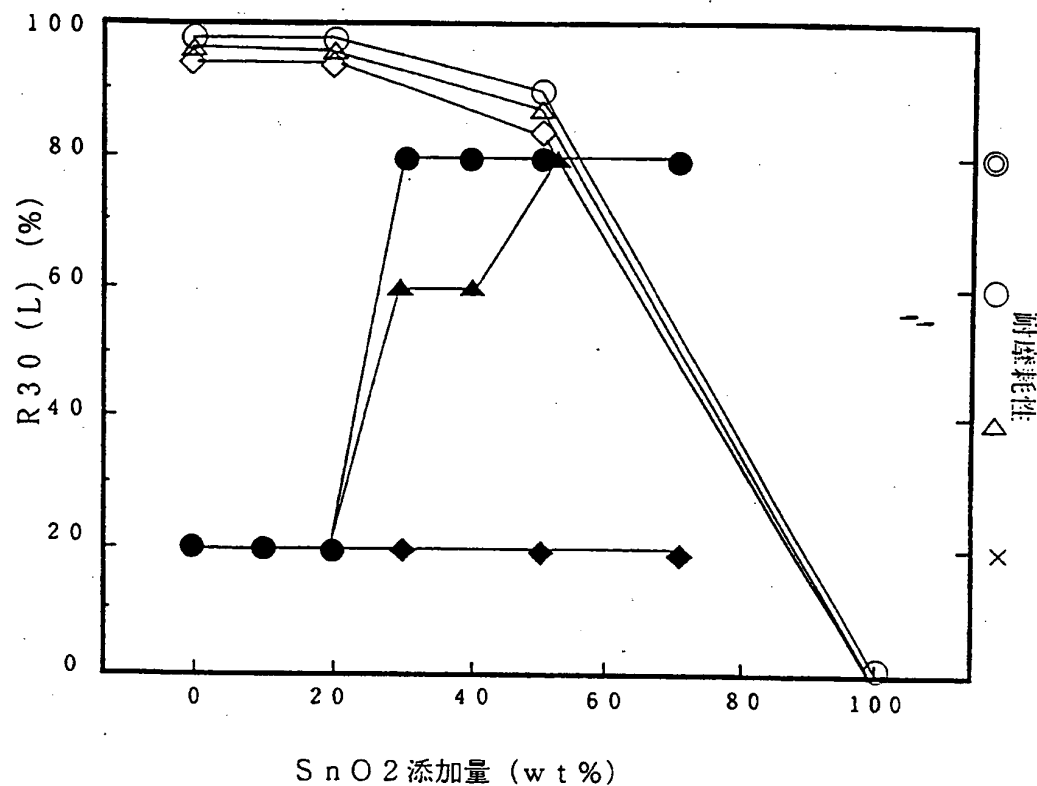


● SnO₂ ゾル結晶径、0.0035 μ m

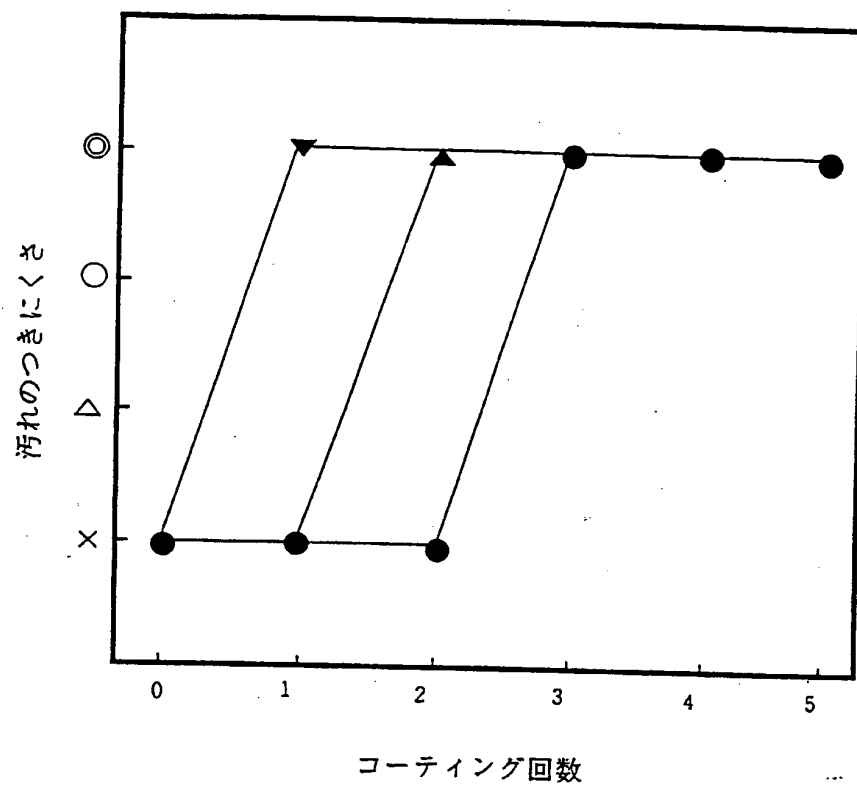
【第42図】



【第43 図】

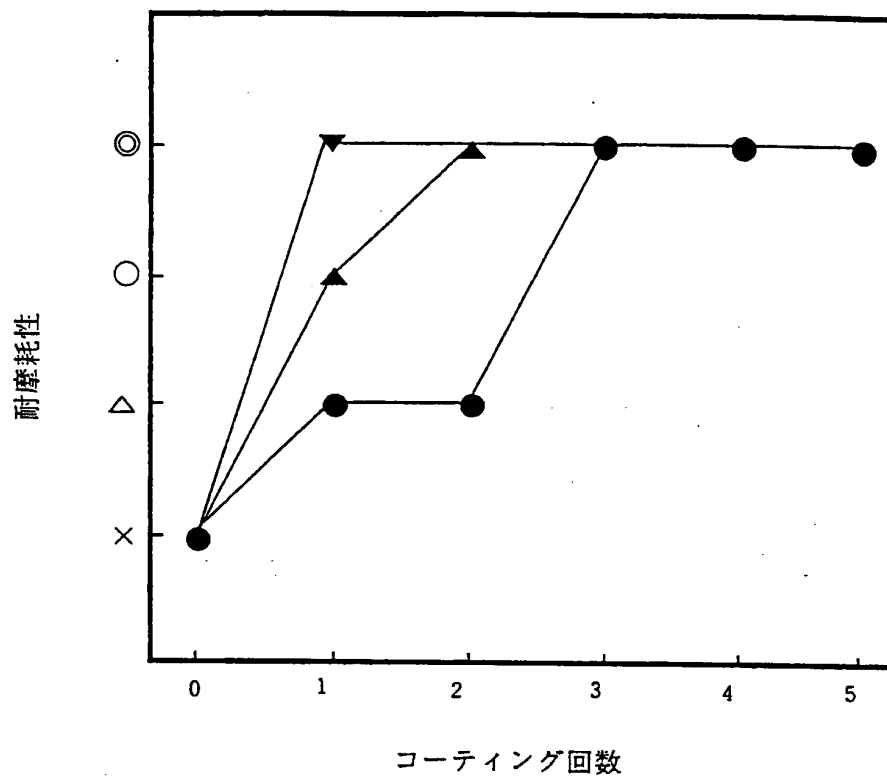


【第44図】



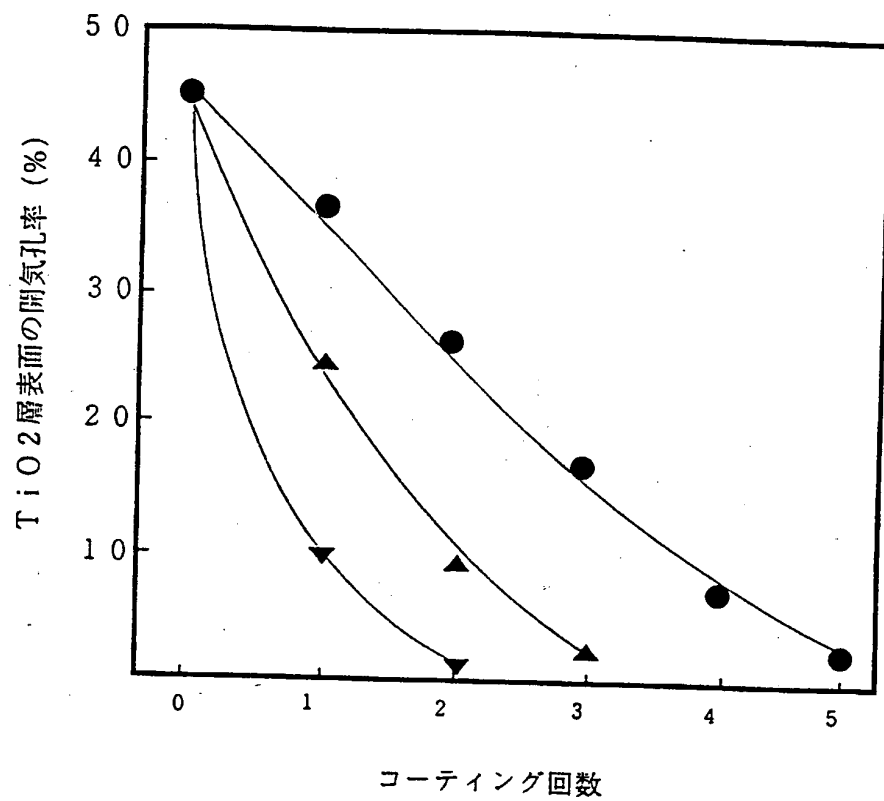
- 膜厚 0.8 μm
- ▲ 膜厚 0.4 μm
- ▼ 膜厚 0.2 μm

【第45図】



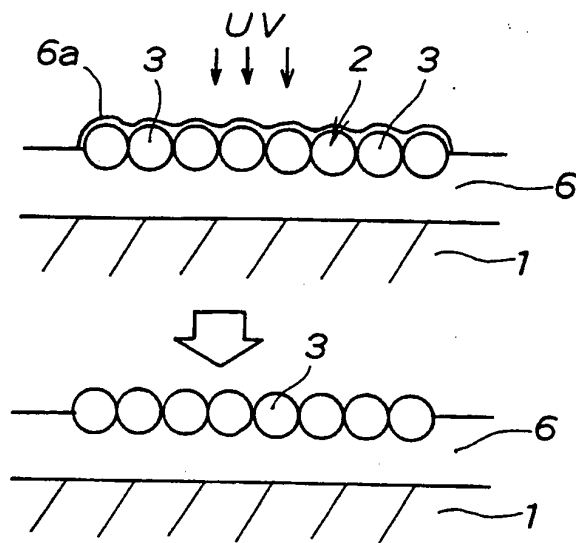
- 膜厚 0.8 μm
- ▲ 膜厚 0.4 μm
- ▼ 膜厚 0.2 μm

【第46図】

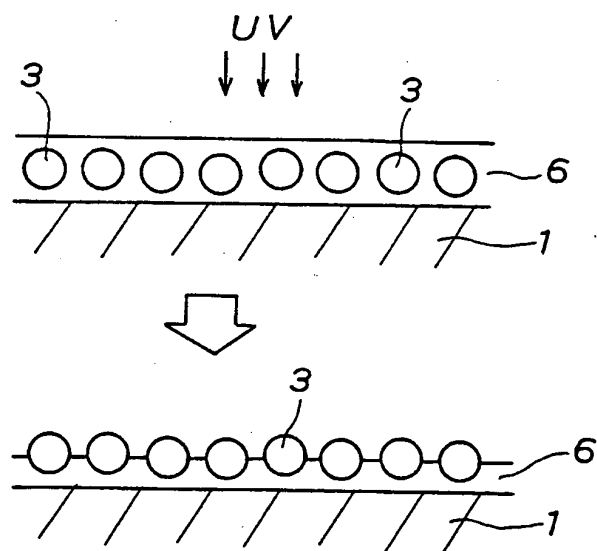


- 膜厚 0.8 μm
- ▲ 膜厚 0.4 μm
- ▼ 膜厚 0.2 μm

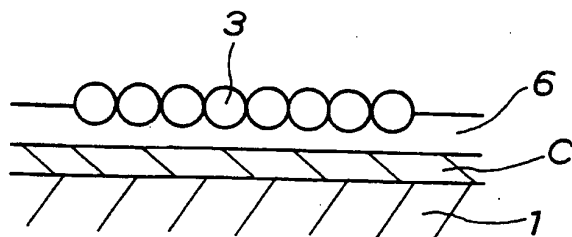
【第 47 図】



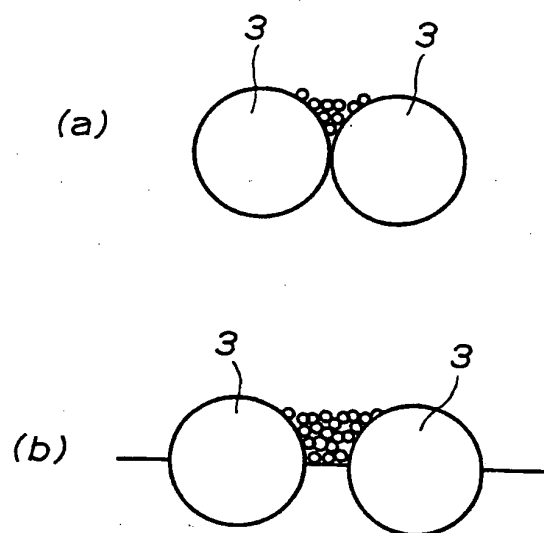
【第 48 図】



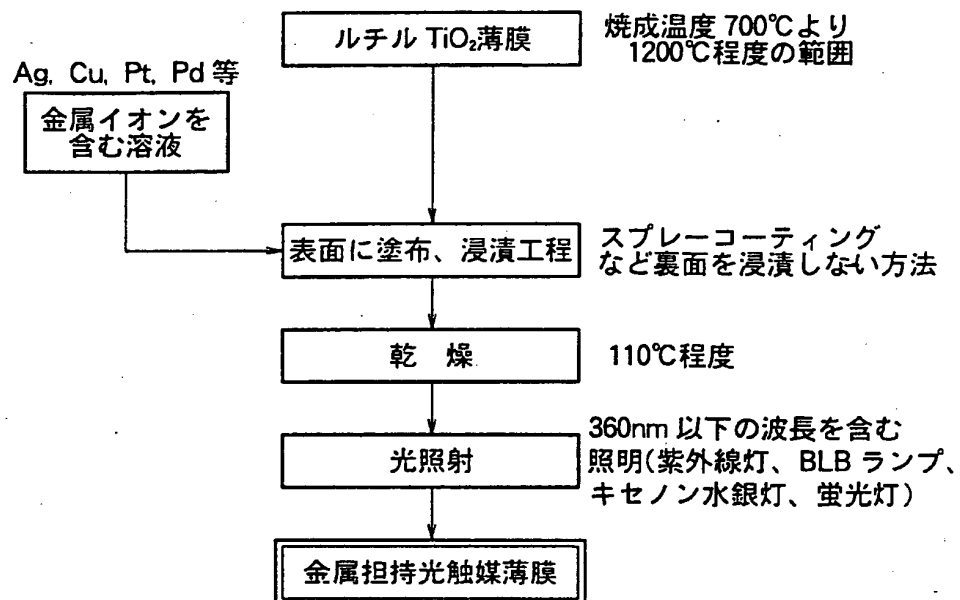
【第 49 図】



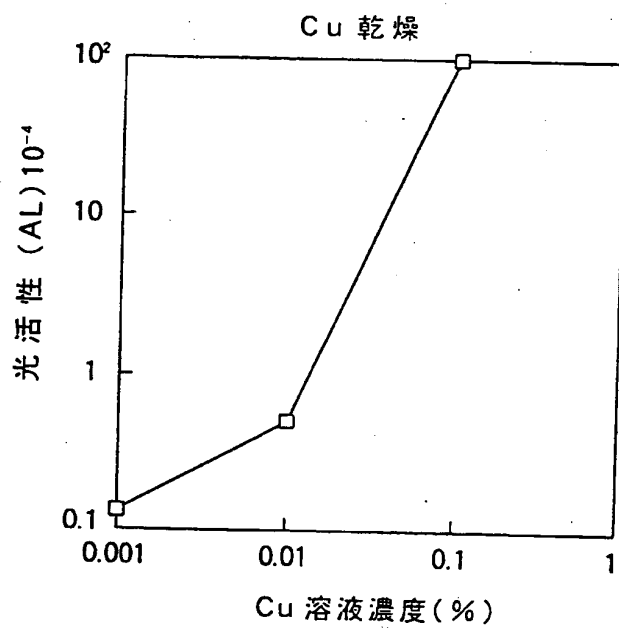
【第 50 図】



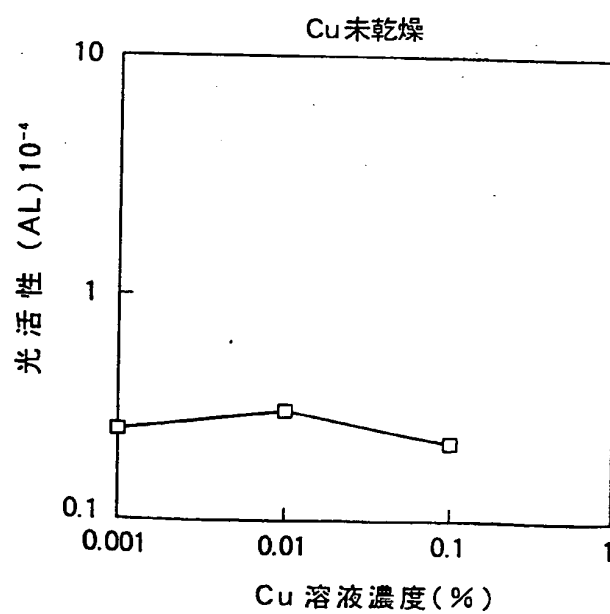
【第 51 図】



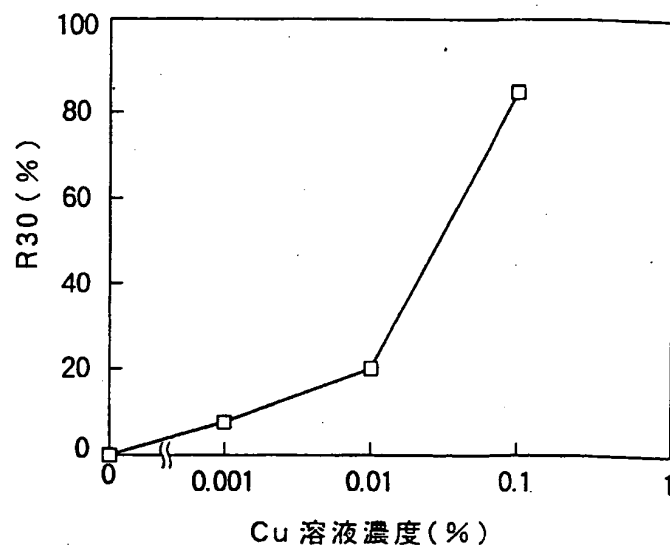
【第 52 図】



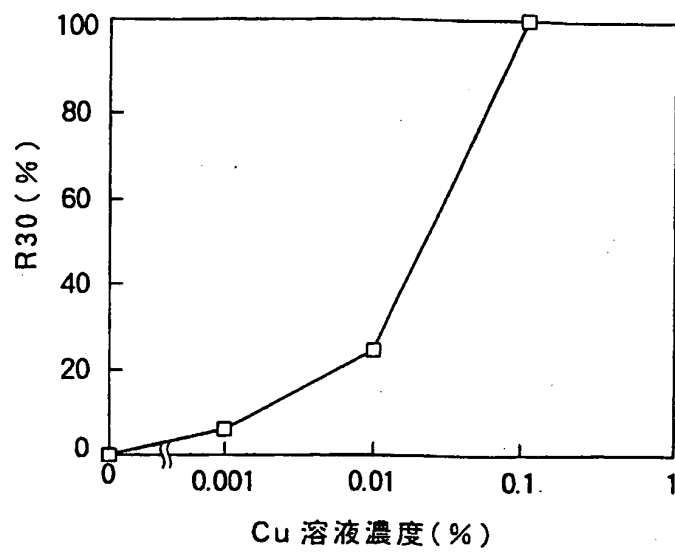
【第 53 図】



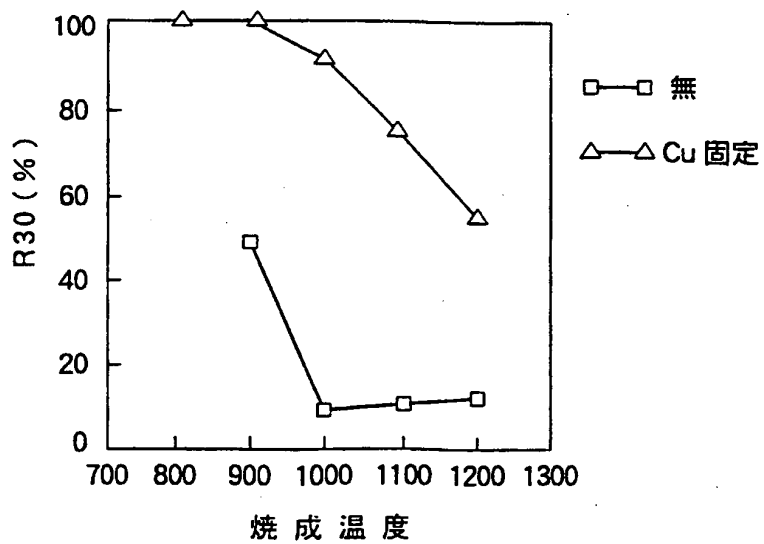
【第 54 図】



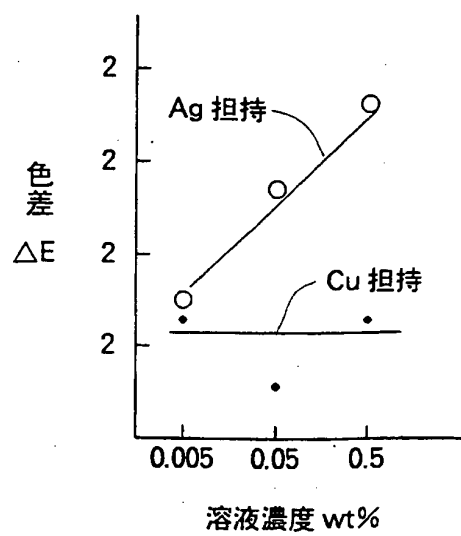
【第 55 図】



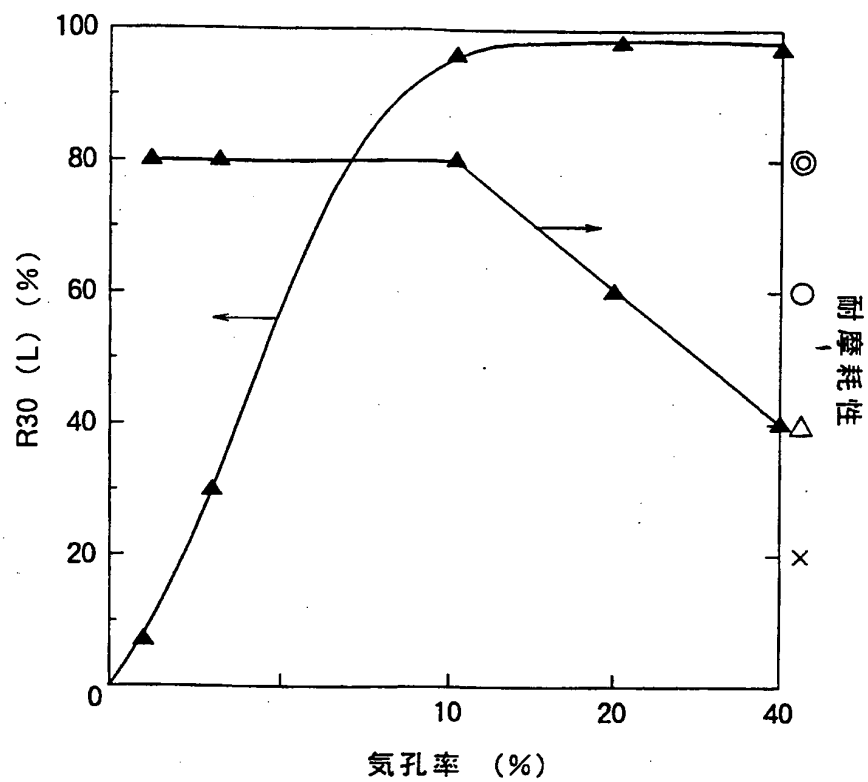
【第 56 図】



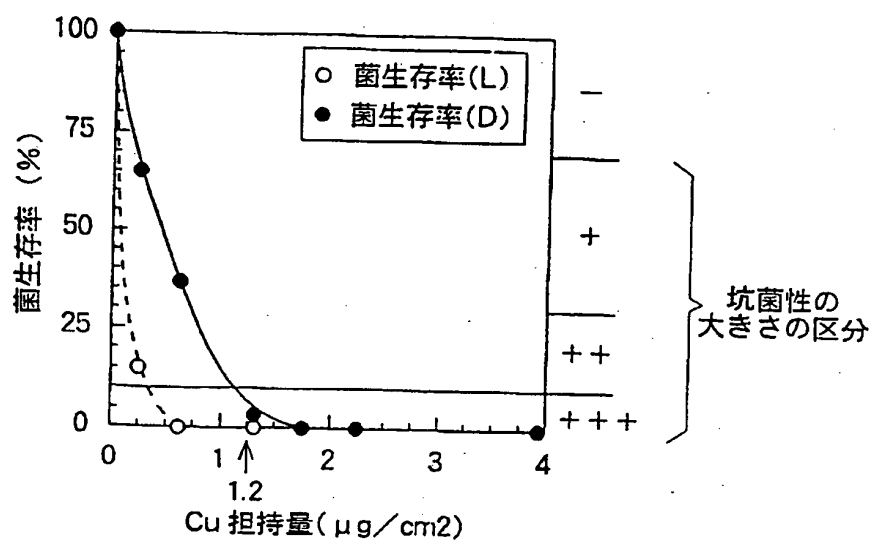
【第 57 図】



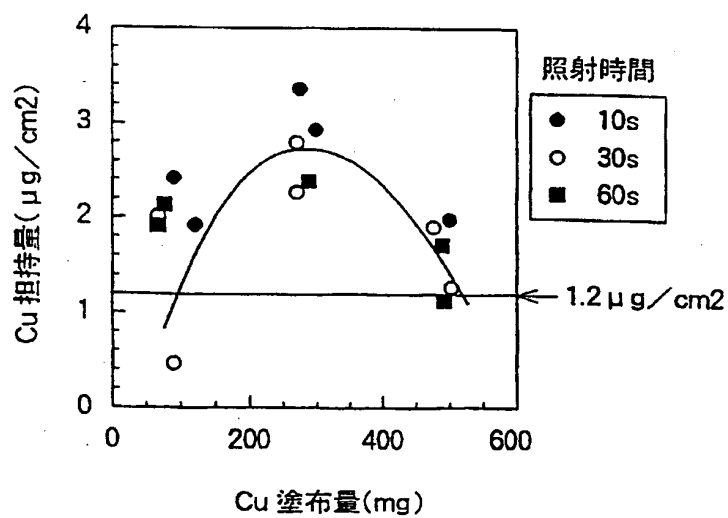
【第 58 図】



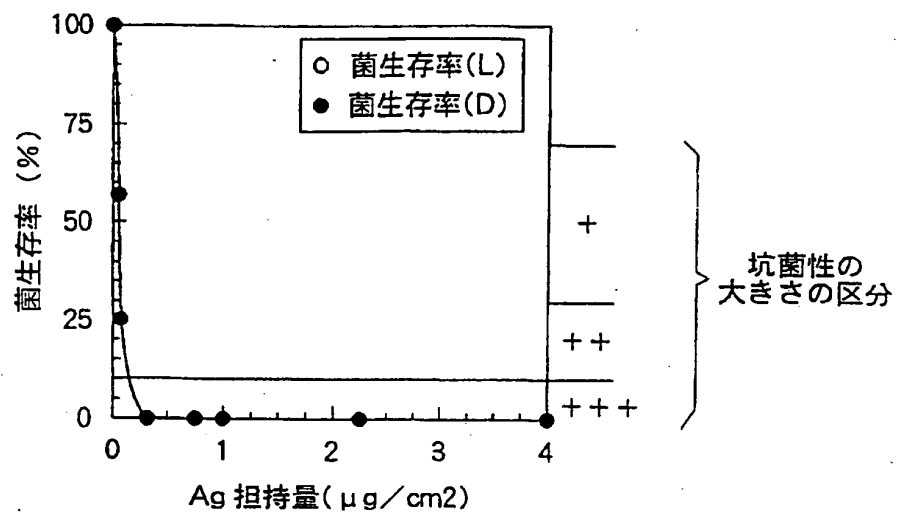
【第59図】



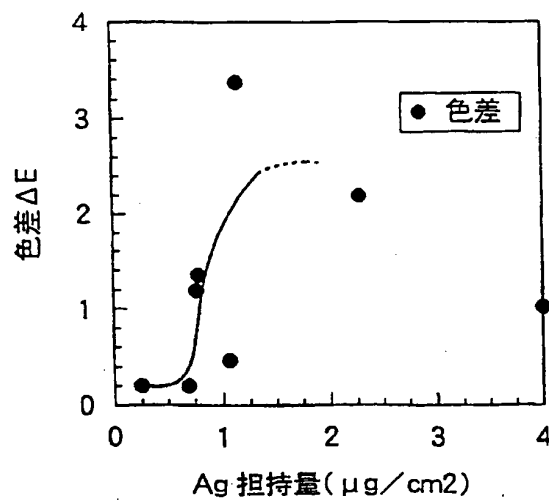
【第60図】



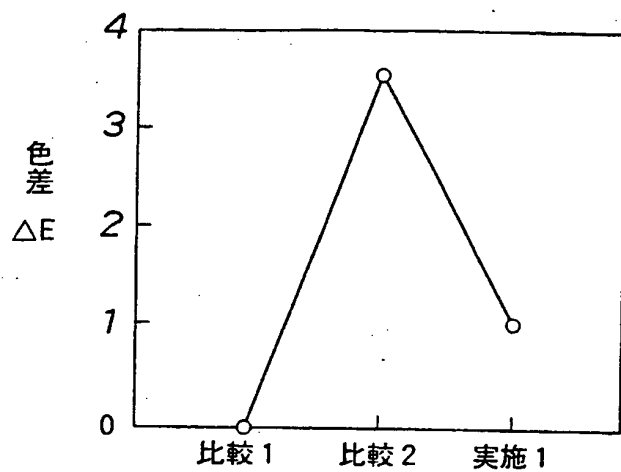
【第 61 図】



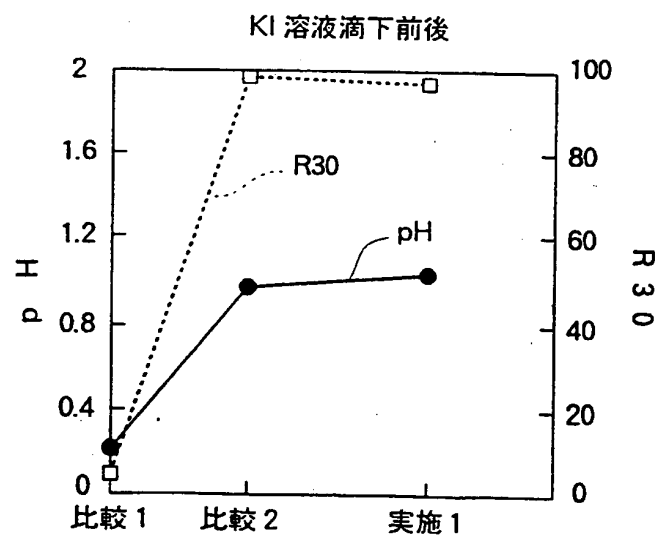
【第 62 図】



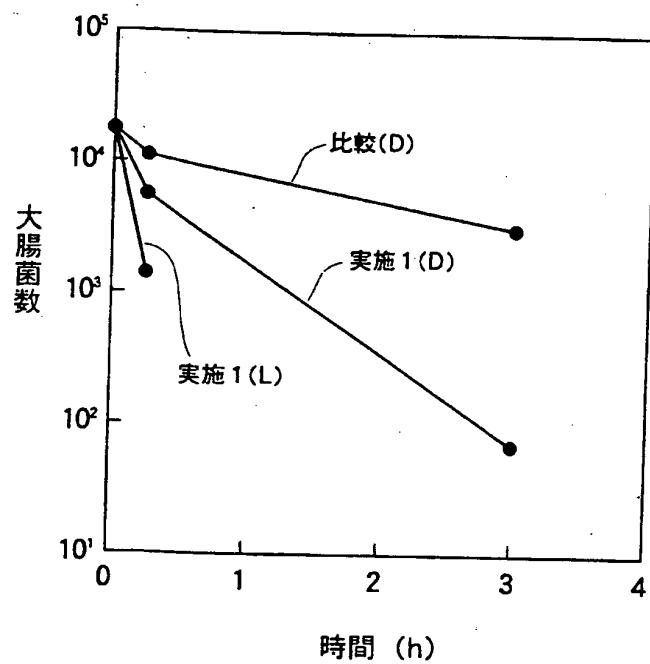
【第 63 図】



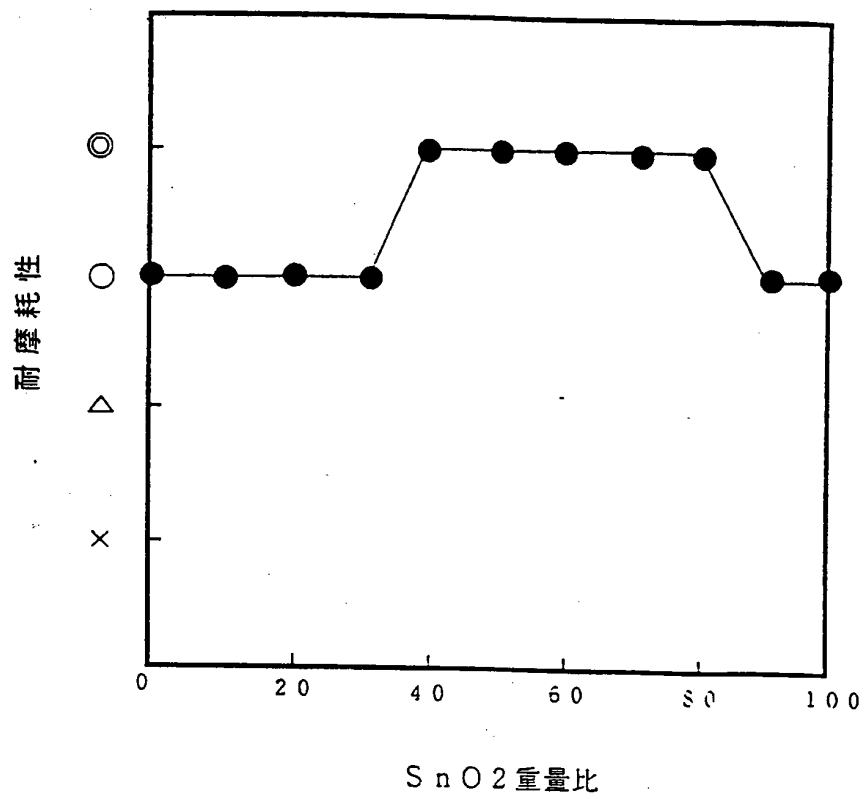
【第 64 図】



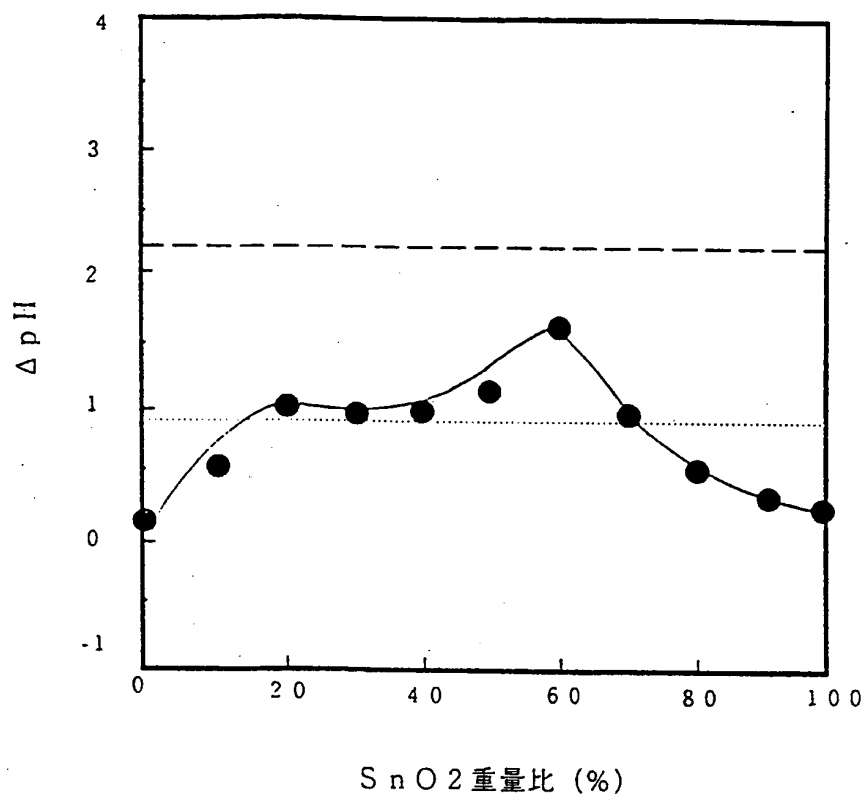
【第 65 図】



【第66図】

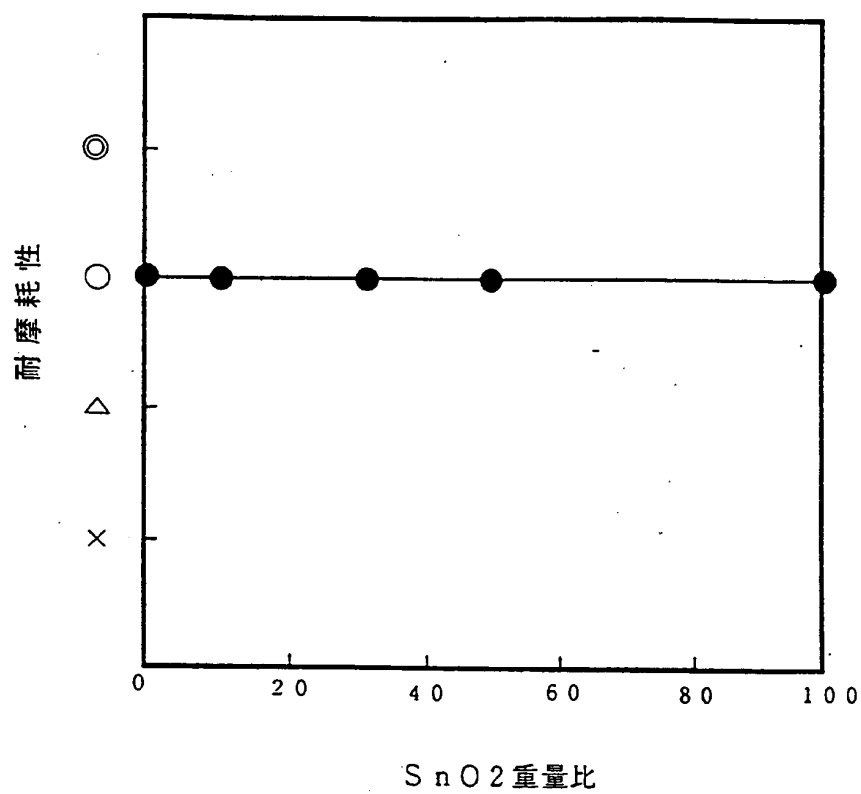


【第67図】

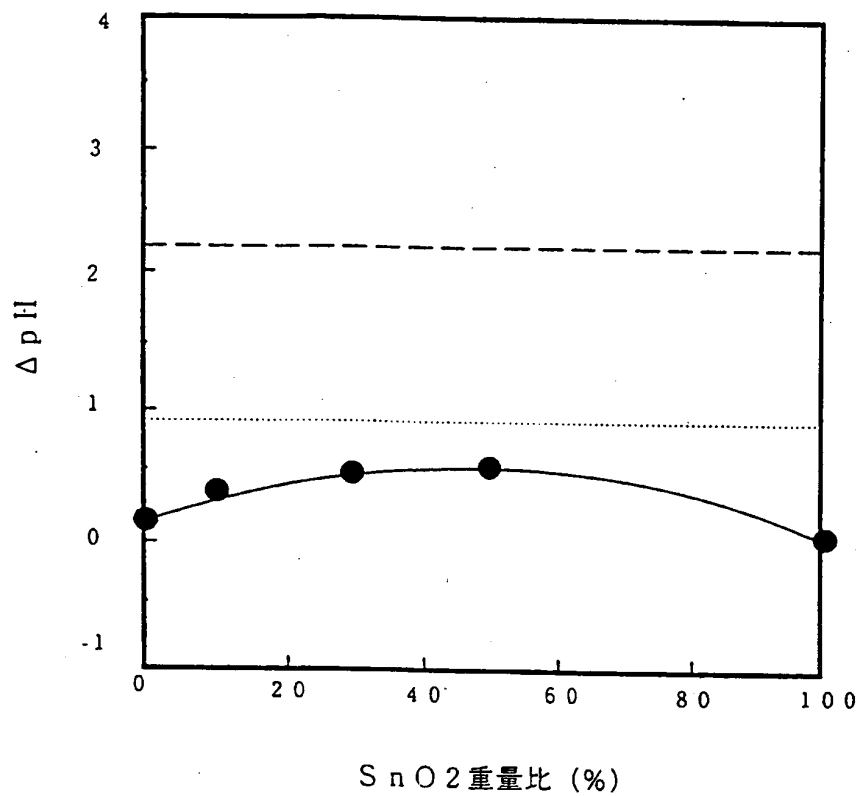


— アナターゼ型活性レベル (結晶径 0.02 μm)
--- ルチル型 + Cu 担持活性レベル

【第68図】

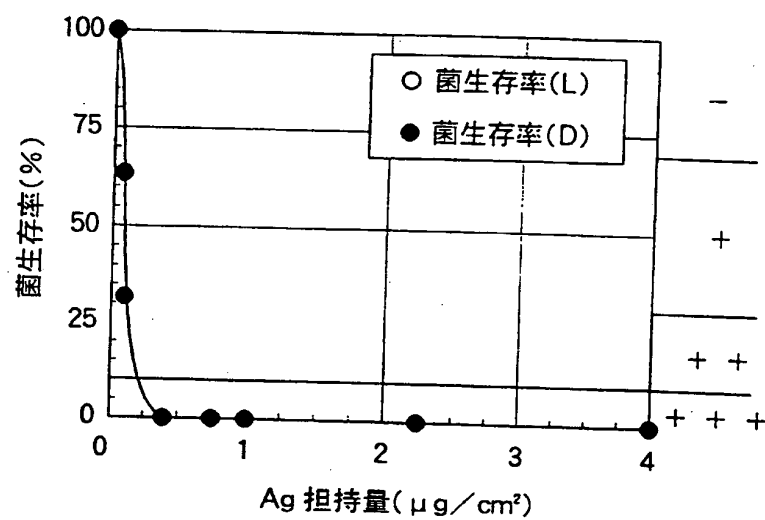


【第69 図】



— アナターゼ型活性レベル (結晶径 0.02 μm)
..... ルチル型 + Cu 担持活性レベル

【第70図】



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. C1⁶ B01J35/02, 21/06, 23/00, C04B41/85

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. C1⁶ B01J35/02, 21/06, 23/00-23/96, C04B41/80-89

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP, A, 5-59562 (Hitachi, Ltd., Zaidan Hojin Chikyu Kankyo Sangyo Gijutsu Kenkyu Kiko), March 9, 1993 (09. 03. 93) (Family: none)	1, 2 5 3, 4 6-108 5
Y	JP, A, 1-288321 (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), November 20, 1989 (20. 11. 89) & JP, B, 5-12967	
PX PA	JP, A, 6-278241 (Takenaka Corp., Akira Fujishima, Kazuhito Hashimoto), October 4, 1994 (04. 10. 94) & EP, A1, 590477 & CA, A, 2106510 & JP, A, 6-198196	1, 2, 5 3, 4, 6-108
PX PA	JP, A, 6-293519 (Ishihara Sangyo Kaisha, Ltd.), October 21, 1994 (21. 10. 94) & EP, A1, 581216 & AU, A, 9342168 & CA, A, 2101360	1, 2 3-108

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

March 7, 1995 (07. 03. 95)

Date of mailing of the international search report

March 20, 1995 (20. 02. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ B01J35/02, 21/06, 23/00, C04B41/85		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. ⁸ B01J35/02, 21/06, 23/00-23/96, C04B41/80-89		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
国際調査で使用了電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP, A, 5-59562 (株式会社 日立製作所, 財団法人 地球 環境産業技術研究機構), 9. 3月. 1993 (09. 03. 93) (ファミリーなし)	1, 2 5 3, 4, 6-108
Y	JP, A, 1-288321 (松下電器産業株式会社), 20. 11月. 1989 (20. 11. 89) & JP, B, 5-12967	5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技术水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日 若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日 の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と 矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のため に引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規 性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文 献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性 がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日	
07. 03. 95	20. 03. 95	
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員) 中 田 とし子 ①	4 G 8 0 1 7
	電話番号 03-3581-1101 内線	3417

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX PA	JP.A.6-278241(株式会社 竹中工務店, 藤嶋 昭, 橋本和仁), 4.10月.1994(04.10.94) &EP.A1,590477&CA.A.2106510 &JP.A.6-198196	1,2,5 3,4, 6-108
PX PA	JP.A.6-293519(石原産業株式会社), 21.10月.1994(21.10.94) &EP.A1,581216&AU.A.9342168 &CA.A.2101360	1,2 3-108